

No. 382.876

382876



1970

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	<u>C11</u>
SUBCLASE	<u>D</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: UNILEVER N.V.

Domicilio: Museumpark 1, ROTTERDAM, Holanda,

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA
COMPOSICION DETERGENTE"

Prioridad: de la solicitud de patente británica
nº 41512/69 del 20.8.69 y de las soli
citudes de patente estadounidenses
nº 860.794 del 24.9.69 y 17.893 del
9.3.70.

MGS.-

POOR
QUALITY



382876

El invento se refiere a composiciones detergentes y, en particular, a composiciones detergentes adaptadas para el lavado de tejidos y a estructuradores de detergencia para uso en tales composiciones.

5 Las composiciones detergentes, en particular cuando están adaptadas para lavado de tejidos, comúnmente incorporan compuestos detergentes activos sintéticos junto con estructuradores de detergencia. Los estructuradores de detergencia corrientes son por lo común materiales inorgánicos, en particular fosfatos condensados tales, por ejemplo, como tripolifosfato sódico. Se ha sugerido, no obstante, que el uso de estructuradores de detergencia a base de fosfatos pueda contribuir a crear problemas de eutroficación. Los estructuradores de detergencia orgánicos alternativos que han sido sugeridos, por ejemplo tetraacetato sódico de etileno diamina (TAED), nitrilotriacetato sódico (NTA) y materiales polielectrolíticos sintéticos, tienden a ser costosos y menos eficaces que los estructuradores de detergencia a base de fosfatos, o de otro modo poco satisfactorios por una u otra razón. Por ejemplo, los estructuradores polielectrolíticos sintéticos propuestos tienden a ser higroscópicos y en su mayor parte no biodegradables.

15 Se ha comprobado que los polisacáridos oxidados solubles o dispersables en agua que contienen una proporción de unidades dicarboxilo, que se derivan por fragmentación oxidativa de los anillos monosacáridos originales, pueden usarse como estructuradores de detergencia. Por conveniencia tales polisacáridos oxidados se denominan en lo sucesivo polisacáridos dicarboxílicos.

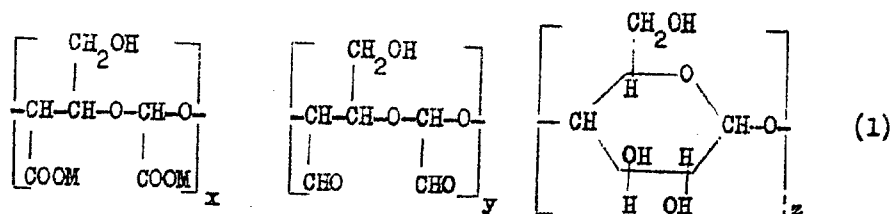
25 Los estructuradores de detergencia preferidos del invento pueden generalmente representarse por medio de la siguiente fórmula:

30



OCT. 1970

382876



5 en la cual M se selecciona a partir del grupo consistente en H, metales alcalinos, amonio, alcanolamonio, morfolinico, y tetrametil amonio; x es de aproximadamente 20% a 100%; y es de 0 a aproximadamente 80%; y z es de 0 a aproximadamente 80% por 100 unidades de repetición de la molécula. Por conveniencia, las estructuras básicas moleculares contenidas entre los corchetes y y z se denominan en lo sucesivo unidades dialdehído y unidades anhidroglucosa respectivamente, en tanto que la estructura básica molecular contenida entre los corchetes x es un tipo de unidad dicarboxilo mencionada anteriormente.

15 Dentro de la amplia clase de estos compuestos preferidos, existen tres tipos distintivos de dicarboxil polisacárido que pueden ser clasificados por las cantidades de las unidades x, y y z presentes en el compuesto final. Para los fines de este invento, los diferentes tipos se representan como sigue:

- 20 Tipo I x es de aprox. 20% a aprox. 94%
 y es de aprox. 3% a aprox. 80%
 z es de aprox. 0 a aprox. 3%
- Tipo II x es de aprox. 20% a aprox. 100%
 y es 0
 z es de 0 a aprox. 80%
- 25 y Tipo III x es de aprox. 20% a aprox. 94%
 y + z es de aprox. 6% a aprox. 80%
 donde el valor de z es superior al
 3% e y es mayor que 0

30 Debe entenderse que la referencia en la memoria a los porcentajes de las unidades dicarboxilo, dialdehído y anhidroglucosa

382876



1970

significa el número de unidades dicarboxilo, dialdehído y anhídrido glucosa en 100 unidades de repetición de la molécula.

Los dicarboxil polisacáridos Tipos I y III son nuevos materiales que no han sido descritos ni sugeridos hasta ahora.

5

El dicarboxil polisacárido Tipo II, en el cual no se encuentran unidades dialdehído presentes, ha sido sugerido en la industria actual como un agente de suspensión de manchas, en la patente U.S.A. No. 2,894,945. En este caso solo podrían usarse cantidades pequeñas no superiores a un 5% de los dicarboxil polisacáridos en composiciones detergentes. El uso de los dicarboxil polisacáridos como estructuradores de detergencia en lugar de los existentes o para suplementar éstos en una composición detergente no ha sido sugerido hasta el momento.

10

15

La oxidación de los polisacáridos puede realizarse en dos fases, en la primera de las cuales se abren los anillos monosacáridos para proporcionar dos grupos aldehído en el punto de segmentación de cada anillo, y en la segunda fase algunos o todos los grupos aldehído son oxidados a grupos ácido carboxílico. Como alternativa, la reacción puede efectuarse en una sola fase, según los agentes oxidantes utilizados.

20

25

La ejecución de la reacción en dos fases por separado ha de preferirse si se quiere que el dicarboxil polisacárido contenga una proporción de unidades dialdehído, pues de otro modo la tendencia es de oxidación de cada anillo abierto a unidades dicarboxilo. El agente oxidante preferido que puede usarse para segmentar el anillo monosacárido sin producir ninguna segmentación sustancial de los enlaces glicósidos entre las unidades monosacárido es ácido periódico y sus sales solubles. Otros agentes oxidantes específicos que pueden mencionarse son tetraacetato de plomo, bismutato sódico y diacetato fenil yodoso. Ciertos polisacáridos, en

30

382876



OCT. 1970

particular almidón, que han sido parcialmente oxidados, como se describe, hasta contener una proporción de unidades dialdehído, se hallan comercialmente disponibles, por ejemplo el denominado almidón dialdehído.

5 En la segunda fase, cuando éstas se mantienen por separado, los grupos aldehído son de nuevo oxidados a los referidos grupos de ácidos carboxílicos. Ejemplos de agentes oxidantes específicos para la segunda fase son litio, sodio, potasio, cesio o rubidio clorito, de los cuales se prefieren clorito sódico y potásico por razones económicas. La sal usada para el
10 agente oxidante en la segunda fase contribuirá a la forma salina de las unidades dicarboxílicas. Así, si se utiliza clorito sódico, se hallará presente en el producto la forma de sal sódica de la unidad dicarboxilo. Como alternativa, puede efectuarse un cambio de iones en la forma de sal de metal alcalino para producir
15 los ácidos libres que después pueden neutralizarse con otros hidróxidos de metal alcalino, hidróxido amónico o bases orgánicas tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, morfina e hidróxido tetrametil amónico. No obstante, si se desea un
20 estructurador no-nitrógeno, no-fosfato, entonces solo deben usarse sales de metal alcalino. No importa qué forma de sal se halla presente, puesto que todas poseen similares características estructurales de detergencia.

 Es conveniente efectuar la oxidación para formar los
25 polisacáridos dicarboxílicos del Tipo II en una sola fase utilizando solamente un agente oxidante. En este proceso, se hace reaccionar el polisacárido directamente con un hipoclorito de metal alcalino, con preferencia hipoclorito sódico, para producir los materiales deseados. Para realizar la oxidación con hipoclorito sódico
30 a fin de obtener la deseada segmentación de anillo y dotar a los



382876

5 polisacáridos dicarboxílicos de un mínimo grado de reacciones laterales, es necesario utilizar condiciones de tipo alcalino, con preferencia a un valor pH aproximado de 7,5 a 9. En particular se ha comprobado que el uso de un valor pH comprendido en los límites de 8 a 8,5 aproximadamente, con preferencia 8,25 aproximadamente, proporciona óptimos resultados en términos de rendimiento estructural de detergencia de los polisacáridos dicarboxílicos.

10 Se apreciará que el proceso de oxidación de dos fases resulta mucho más costoso de utilizar que la oxidación de una sola fase con hipoclorito sódico. El ácido peryódico y sus sales son los reactivos más económicos para llevar a cabo la primera fase de oxidación, pero incluso éstos son caros. No obstante, es posible reducir el costo de la oxidación de los peryodatos utilizando un proceso de regeneración electrolítica de iones respectivos.

15 Puede usarse cualquier polisacárido que contenga grupos hidróxilo vecinos como material de partida para formar los estructuradores de detergencia del invento, cuyos ejemplos son almidones, por ejemplo de maíz, patata, arroz, fécula de maranta, tapioca, trigo y sagú; dextrina; celulosa; glicógenos; dextrans, 20 sacarosa; oligosacáridos; ácidos poliurónicos tales como pectina y ácido alginico y gomas naturales tales como agar-agar, arábica, acacia, ghatti y karaya. También es posible usar como materiales de partida polisacáridos que hayan sido químicamente modificados, por ejemplo por hidrólisis parcial, esterificación, eterificación, 25 carboxilación o enlace transversal antes de la oxidación o durante ésta, siempre que todavía puedan ser oxidados a los polisacáridos dicarboxílicos para ser utilizados de acuerdo con el invento. Por razones de disponibilidad y costo se prefiere en general usar bien sea almidón o celulosa (natural o regenerada).

30 Se apreciará que solo ciertos polisacáridos, al ser

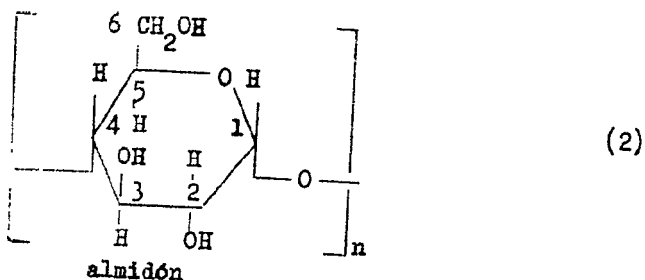
382876



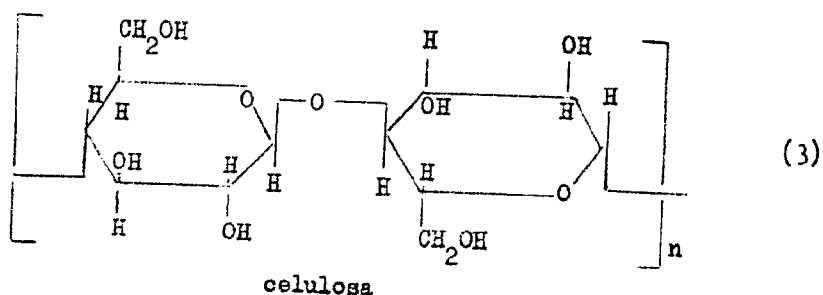
Oct. 1970

oxidados, proporcionan los materiales preferidos de Tipo I, Tipo II o Tipo III. Los polisacáridos que lo hacen son aquellos que poseen anillos monosacáridos de seis elementos con un grupo 5-hidroxi metilo, como en el caso de almidón y celulosa que tienen las fórmulas nominales:

5



10



15

Mientras que el almidón es un glucósido- α , la celulosa es un glucósido- β y posee una forma diferente de enlace entre los anillos anhidroglucósicos. La fórmula general (1) representada anteriormente abarca ambos tipos de enlace.

20

Debe entenderse que las unidades dicarboxilo de los polisacáridos oxidados pueden hallarse en cualquier orden en las moléculas, y en el caso de los polisacáridos dicarboxílicos con unidades aldehído, éstos pueden hallarse también dispuestos en orden casual. Por ejemplo, en algunas moléculas pueden existir muchas unidades dicarboxilo unidas entre sí antes de la aparición de una unidad o unidades dialdehído o una unidad o unidades anhidroglucosa. Sin embargo, la distribución de las unidades dicarboxilo y de cualesquiera otras en los polisacáridos dicarboxílicos no se cree afecte significativamente las propiedades estructurales

25

30



382876

de detergencia de los materiales.

5 Por otra parte, también variará el peso molecular de los polisacáridos dicarboxílicos, dependiendo ello en particular del peso molecular del material de partida. El peso molecular puede también cambiarse por el sistema de oxidación usado pues algunos métodos, en particular oxidación con hipoclorito sódico, tienden a producir la despolimerización.

10 Asimismo, debe entenderse que la fórmula (1) constituye una representación muy simplificada de las verdaderas estructuras químicas correspondientes. Más específicamente, es bien sabido por ejemplo que muchos almidones pueden contener como principal constituyente respectivo amilopectina que posee una estructura de cadena ramificada opuesta a la molécula de cadena lineal de amilosa. Dado que los polímeros de amilopectina están unidos por enlaces hemiacetal en la posición 6-hidróxilo urónico, los derivados tales como almidones dicarboxílicos pueden también contener una considerable sustitución en las posiciones de hidroxilo urónico además de las simples cadenas lineares descritas anteriormente. Es
15 asimismo evidente que la unidad estructural puede contener grupos funcionales mezclados, como por ejemplo un grupo aldehído y un grupo carboxílico.

20 Si se usa celulosa como material de partida para fabricar el estructurador de detergencia, la estructura del polisacárido dicarboxílico es también compleja. La unidad de repetición en celulosa es celobiosa, cuyo número de unidades, n en fórmula (3), se halla generalmente comprendido en los límites de 250 a 2.500.

30 Como en el caso del almidón, la dicarboxil celulosa puede formarse oxidando primero la celulosa para segmentar los anillos anhidro-glucosa y producir por ende la unidad dialdehído intermedia, y después se oxida de nuevo el material para producir

382876



1970

5 las unidades dicarboxilo. Como alternativa, puede completarse la
formación de unidades dicarboxilo en un solo proceso. Uno o ambos
anillos de cada unidad celobiosa son capaces de ser fragmentados
traduciéndose ello en una distribución casual de las unidades di-
carboxilo, unidades dialdehído y unidades anhidro-glucosa en la
molécula final del polisacárido dicarboxílico. No obstante, el ma-
terial obtenido puede aún caracterizarse por la fórmula (1); es
decir que las tres unidades de monómero se hallan presentes en
los porcentajes citados, aunque se desconoce la secuencia de las
10 unidades una con relación a la otra.

Según se explica anteriormente, existen tres tipos
distintivos de estructuras que se caracterizan por las proporció-
nes de las unidades dicarboxilo, las unidades dialdehído y las uni-
dades anhidroglucosa presentes en las moléculas del polisacárido
15 dicarboxílico. Si bien los tres tipos de estructuras, es decir,
los compuestos de Tipo I y Tipo III formados a partir de tres uni-
dades de monómero y los compuestos de tipo II formados a partir
de dos unidades de monómero, constituyen excelentes estructurado-
res de detergencia en composiciones detergentes, se observa que
20 es más fácil tratar los compuestos Tipo I y Tipo III mediante equi-
po de tratamiento corriente, con economías en cuanto a coste y equi-
po.

Aunque no se entiende por completo la razón por la cual
pueden tratarse más fácilmente los polisacáridos dicarboxílicos Ti-
25 po I y Tipo III que los materiales de tipo II, ello se debe presu-
miblemente a la presencia de las unidades dialdehído. Más especí-
ficamente, se especula con la posibilidad de que los polisacáridos
dicarboxílicos con unidades dialdehído posean una menor afinidad
para el agua y por ende propiedades higroscópicas disminuidas. Por
30 lo tanto, cuando se usan los compuestos en formulaciones detergen-



OCT. 1970

382876

tes en polvo, es más fácil de controlar el tratamiento y las formulaciones poseen una estabilidad física superior.

5 Por otra parte, se ha comprobado también que a causa de la presencia de mayores cantidades de las unidades anhidroglucosa en los polisacáridos dicarboxílicos de Tipo III que las que se encuentran en los materiales de tipo I, el material III es más rápidamente biodegradable. Así pues, este material es aún más preferido, ya que es más apto para degradarse incluso en condiciones biológicas adversas.

10 Se observará que algunos de los polisacáridos tales como ácido alginico ya contienen grupos carboxilo en cuyo caso estos materiales al oxidarse a los polisacáridos dicarboxílicos poseen algunas unidades de repetición con tres grupos carboxilo. Es posible también fabricar materiales similares, por ejemplo mediante oxidación del hidroxil metilo unido al anillo de anhidroglucosa, con preferencia antes de producirse la segmentación del anillo oxidativo. El producto de dicho proceso es un polisacárido tricarbóxico, por ejemplo almidón tricarbóxico.

15 Es esencial oxidar los polisacáridos al límite de proporcionar al menos aproximadamente 20% de unidades dicarboxilo en el producto. Este es el nivel mínimo para cualquier efecto significativo estructural de detergencia. No obstante, a este nivel de oxidación los materiales son apenas solubles en agua, y es por lo general conveniente oxidar los materiales para abrir al menos 50% aproximadamente, y con preferencia al menos 60% aproximadamente de los anillos de anhidroglucosa.

20 De acuerdo con este invento, pueden obtenerse excelentes resultados de limpieza usando los estructuradores de detergencia a base de polisacáridos dicarboxílicos descritos anteriormente con un amplio margen de compuestos activos detergentes o mezclas

25

30



382876

5 respectivas. Los polisacáridos dicarboxílicos pueden usarse solos
o en mezclas o en combinación con otros estructuradores de deter-
gencia tales como nitrilotriacetato sódico, tetraacetato de etile-
no diamina sódico, alquenil succinatos sódicos, tripolifosfato só-
dico, pirofosfatos sódico y potásico, estructuradores polielectro-
líticos tales como poliacrilato sódico, polimaleato sódico y malea-
to de copolietineno sódico. Se ha comprobado que cuando se usan
los estructuradores de detergencia del presente invento con otros
tipos de estructuradores de detergencia, en particular nitrilotri-
10 acetatos de metal alcalino, se realizan las propiedades respectivas.

En las composiciones detergentes del presente invento
los únicos ingredientes esenciales son el compuesto activo deter-
gente y el polisacárido dicarboxílico estructurador de detergencia.
La cantidad del estructurador de detergencia presente en las compo-
15 siciones detergentes es al menos de 5% en peso hasta aproximadamen-
te 90% y con preferencia de aproximadamente 20% a aproximadamente
60% en peso, por ejemplo de aproximadamente 30 a aproximadamente
50% en peso.

Los compuestos activos detergentes que pueden usarse
20 en las composiciones de este invento comprenden compuestos deter-
gentes aniónicos, noniónicos, zwitteriónicos, anfotéricos y mezclas
respectivas.

Las composiciones detergentes aniónicas apropiadas que
pueden usarse comprenden compuestos detergentes jabonosos y no ja-
25 bonosos. Ejemplos de jabones apropiados son las sales sódicas, po-
tásicas, amónicas y alquilolamónicas de ácidos grasos superiores
(C₁₀-C₂₀). Particularmente útiles son las sales sódicas o potásicas
de las mezclas de ácidos grasos derivados de aceite de coco y sebo.
Los compuestos activos detergentes aniónicos sintéticos comunes son
30 las sales de metal alcalino solubles en agua de sulfatos y sulfona-



OCT. 1976

382876

tos orgánicos con radicales alquilo que contienen de aproximada-
mente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, utilizándose el
término alquilo para comprender la porción de alquilo de radica-
les acilo superiores. Ejemplos de tales compuestos activos deter-
gentes sintéticos son alquil sulfatos sódicos y potásicos, en es-
5 pecial los obtenidos sulfatando los alcoholes (C_8-C_{18}) superiores
producidos por reducción de los glicéridos de sebo o aceite de co-
co; alquil benceno sulfonatos (C_9-C_{20}) sódicos y potásicos, en
particular alquil benceno sulfonatos ($C_{10}-10_{15}$) sódicos lineales
10 secundarios; alquil gliceril éter sulfatos sódicos, en especial
los éteres de alcoholes superiores derivados de sebo o aceite de
coco y alcoholes sintéticos derivados de petróleo; sulfatos y sul-
fonatos sódicos de monoglicéridos de ácidos grasos de aceite de
coco; sales sódicas y potásicas de ésteres de ácido sulfúrico de
15 productos de reacción de óxido de alquilenol-alcohol graso (C_9-C_{18})
superiores, en particular óxido de etileno; los productos de reac-
ción de ácidos grasos tales como ácidos grasos de coco esterifica-
dos con ácido isetiónico y neutralizados con hidróxido sódico; sa-
les sódicas y potásicas de amidas de ácidos grasos de metil tauri-
na; alcano sulfonatos tales como los derivados por reacción de al-
20 fa-olefinas (C_8-C_{20}) con bisulfito sódico y los derivados por reac-
ción de parafinas con SO_2 y Cl_2 y después hidrolización con una ba-
se hasta producir un sulfonato casual; y sulfonatos de olefinas,
cuyo término se utiliza para cubrir el material fabricado haciendo
25 reaccionar olefinas, en particular alfa olefinas, con SO_3 y después
neutralizando e hidrolizando el producto de reacción.

Los ejemplos de compuestos activos detergentes nonióni-
cos apropiados comprenden los productos de reacción de óxidos de al-
quilenol, de ordinario óxido de etileno, con alquil fenoles (C_6-C_{12}),
30 generalmente 5 a 25 EO, o sea 5 a 25 unidades de óxido de etileno

382876



OCT. 1970

por molécula; los productos de condensación de alcoholes alifáticos (C_8-C_{18}) con óxido de etileno, generalmente 6 a 30 EO, y productos fabricados por condensación de óxido de etileno con los productos de reacción de óxido de propileno y etilenodiamina.

5

Otros compuestos activos detergentes noiónicos apropiados incluyen óxidos de amina terciaria de cadena larga de la fórmula general $R_1R_2R_3N-O$, por ejemplo en la cual R_1 es un radical alquilo (C_8-C_{18}) y R_2 y R_3 son cada uno radicales metilo, etilo o hidroxietilo; óxidos de fosfina terciaria de cadena larga de la fórmula general $RR'R''P=O$, por ejemplo en la cual R es un radical alquilo, alquenoilo o monohidroalquilo con largo de cadena de carbono C_{10} a C_{18} y R' y R'' son cada uno grupos alquilo o monohidroalquilo que contienen de 1 a 3 átomos de carbono; y dialquilsulfóxidos de la fórmula general $RR'S+O$, por ejemplo en la cual R es un radical alquilo, alquenoilo, beta o gamma monohidroalquilo o un radical alquilo o beta o gamma monohidroalquilo que contiene uno u otros dos átomos de oxígeno en la cadena, teniendo el grupo R un largo de cadena de carbono de 10 a 18, y R' es un grupo metilo, etilo o alquilol.

10

15

20

Los detergentes anfotéricos sintéticos apropiados son derivados de aminas alifáticas secundarias y terciarias, con al menos un radical alifático C_8 a C_{18} y con un grupo aniónico solubilizante en agua, por ejemplo N-2-hidroalquil-N-metil-tauratos sódicos.

25

Los detergentes zwitteriónicos sintéticos apropiados son derivados de compuestos amónicos cuaternarios alifáticos, compuestos sulfónicos y compuestos fosfónicos con al menos un radical alifático C_8 a C_{18} y un grupo aniónico solubilizante en agua, por ejemplo N-(C_8-C_{18})alquil-N,N-dimetilamonio-propano sulfonato.

30

Además de los ingredientes esenciales en la composición



OCT. 1970

382876

5 detergente, pueden también agregarse otros ingredientes optativos, por ejemplo perfumes, colorantes, agentes de reblandecimiento de tejidos, fungicidas, germicidas, enzimas, agentes fluorescentes, agentes anti-redepósito tales como carboximetil celulosa sódica, hidrotropos y, en el caso de composiciones líquidas, opacificadores y disolventes orgánicos tales como alcoholes alifáticos inferiores. Pueden también hallarse presentes si se desea otros ingredientes tales como blanqueadores, por ejemplo perborato sódico con o sin la presencia de precursores perácidos, compuestos de cloro activo y sales inorgánicas tales como carbonato sódico, sulfato sódico, cloruro sódico y silicato sódico.

10

Las composiciones del invento pueden ser composiciones sólidas, por ejemplo en forma de polvo, granular o de tabletas, composiciones semi-sólidas de pasta o gel, o bien pueden ser composiciones líquidas. Si bien las composiciones son de utilidad particular en el campo del lavado de tejidos, pueden usarse también para fines de limpieza general y, si se desea, para lavado personal.

15

La producción de polisacáridos dicarboxílicos y su prueba en cuanto a propiedades estructurales de detergencia en relación con tripolifosfato sódico, utilizando medidas de reflectancia luminosa o un método de radio detector, se describen en los Ejemplos siguientes, en los cuales las partes y porcentajes se entienden en peso a menos se indique en otro sentido.

20

25 Ejemplo 1

Se agregó 60 g de metaperyodato sódico a 1,250 ml de agua y se ajustó el valor pH de la solución resultante a 3,5 mediante adición de ácido clorhídrico concentrado (3,8 ml). Se agregó 40 g de celulosa ("Rayweb Q") a la solución la cual fue agitada durante un periodo de 7 días en una vasija oscurecida a temperatu-

30

382876



OCT. 1970

ra ambiente. Después de este periodo se había consumido 78% del metaperyodato sódico y la dialdehido celulosa fue filtrada y lavada con agua fría para retirar el yodato sódico y el metaperyodato sódico.

5 La dialdehido celulosa fue de nuevo oxidada usando
72 g de clorito sódico comercial (80%) y 22,4 ml de ácido acético glacial en 640 ml de agua. Tras un periodo de 2 horas fue purgada la mezcla de reacción con nitrógeno gaseoso para eliminar el dióxido de cloro excedente. El producto fue precipitado con 2,5 l de acetona y neutralizado a un valor pH de 8,5 usando N/10 NaOH y finalmente dializado con agua destilada durante 8 horas. Se recuperó 39 g de la dicarboxil celulosa por reprecipitación utilizando acetona, y se comprobó que contenía 75% de unidades dicarboxilo.

Ejemplo 2

15 Fue determinado el efecto estructural de detergencia de la dicarboxil celulosa del Ejemplo I, en una composición detergente que comprendía dodecil benceno sulfonato sódico como compuesto activo detergente, mediante la preparación de una solución acuosa de la dicarboxil celulosa (0,1%), silicato sódico ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} - 2:1$) (0,025%) y el dodecil benceno sulfonato sódico (0,05%) en agua de 25°H (dureza 250 ppm Ca.). La solución (ajustado valor pH a 10) fue calentada a 45°C y usada para lavar una tela de algodón de prueba impregnada con un sebo sintético con marca de carbón-14, siendo medida la cuenta radioactiva de la tela antes y después del lavado. La detergencia (porcentaje de cambio en cuenta radioactiva) de la composición de dicarboxil celulosa fue de 59%, mientras que a título de comparación la detergencia de una solución similar en la cual fue reemplazada la dicarboxil celulosa por tripolifosfato sódico fue de 61,7%.

30 Una muestra de la dicarboxil celulosa del Ejemplo 1 fue



382876

expuesta a una atmósfera de 90% de humedad relativa a 20°C para probar su higroscopicidad, comprobándose que absorbía una cantidad de agua del mismo orden que la del tripolifosfato sódico, pero mucho menor que la de los estructuradores de detergencia polielectrolíticos sintéticos tales como poliacrilato sódico.

5

Ejemplo 3

17,2 g de celulosa pura (Celufi; H₂O = 5,7%) fue oxidada a dialdehído celulosa utilizando el mismo método y cantidades descritas para fabricar almidón dialdehído por Mehlretter en Methods In Carbohydrate Chemistry, editado por R.L. Whistler, Vol. IV p.316 (1964), Academic Press. El rendimiento de dialdehído celulosa fue de 14,9 g. de unidades dialdehído (base seca) determinado por el método de Hofreiter et al en Anal. Chem. 27 1930(1955).

10

13,30 g. de la dialdehído celulosa preparada según se indica anteriormente fue dispersada en una solución agitada de 40 mg de carbonato sódico en 400 ml de agua destilada a aproximadamente 88°C, agitada durante 30 minutos hasta obtener una dispersión completa del almidón dialdehído. Tras enfriar la dispersión a temperatura ambiente se agregó a la misma lentamente 90 ml de una solución recién hecha que contenía 52 g de clorito sódico, 16 ml de ácido acético glacial y agua destilada. Se produjo una evolución de gas de dióxido de cloro y una ligera evolución de calor. A continuación se agitó la mezcla de color marrón rojizo durante 24 horas a temperatura ambiente. Se agregó después nitrógeno gota a gota a través de la solución amarilla resultante para extraer el dióxido de cloro.

15

20

25

La dicarboxil celulosa fue precipitada vertiendo la mezcla de reacción en 2 volúmenes de alcohol industrial. Después de decantado, se disolvió de nuevo el producto blanco gomoso en una cantidad mínima de agua y fue nuevamente precipitado con alcohol

30

382876



OCT. 1957

5 industrial. Se repitió este procedimiento de purificación hasta producirse una prueba negativa de Cl^- . A continuación fue secado el producto en un horno de vacío sobre P_2O_5 a 45°C durante 24 horas para obtener 18,0 g. de dicarboxil celulosa ($\text{H}_2\text{O} = 0,21\%$).
Contenia 92% de unidades dicarboxilo (base seca), según determina el método de trueque iónico de Hofreiter et al (JACS 79, 6457 (1957) 7% de unidades dialdehido y 1% de unidades anhídrolucosa por diferencia a partir de la composición de la dialdehido celulosa de partida.

10 Ejemplos 4 y 5

15 Fue preparada una composición detergente utilizando la dicarboxil celulosa del Ejemplo 3 como estructurador de detergencia, y se formó una nueva composición para fines comparativos usando tripolifosfato sódico. A continuación se probaron las composiciones en cuanto a propiedad de detergencia o limpieza en el Terg-O-Tometer Test utilizando una tela de algodón de prueba con 65% de poliéster "Dracon" y 35% de algodón manchada con un polvo de limpiador o quitamanchas por vacío. El lavado fue conducido en agua de 120°F (50°C) y de una dureza de 180 ppm ($2/1 \text{ Ca}^{++}/\text{Mg}^{++}$)
20 usando una concentración de la formulación total en la solución de lavado de 0,2% a un valor pH de 10,0. (Cuando fue necesario se ajustó el valor pH de las soluciones de lavado mediante la adición de hidróxido sódico a las mismas).

25 La media de unidades de detergencia (UD) de las formulaciones es la reflectancia final de la tela lavada menos la reflectancia inicial de la tela manchada (la media de dos ciclos), midiéndose la reflectancia con un Gardner Automatic Colour Difference Metre, Mod. AC-3. Excepto en los casos en que se indique en otro sentido, se utilizó el mismo procedimiento en todos los Ejemplos para medir las propiedades detergentes de las composiciones.
30



382876

Las formulaciones de los Ejemplos y sus resultados de prueba de detergencia se muestran en la Tabla I a continuación.

Tabla I

	<u>Componente</u>	<u>Formulación de Ejemplos (%)</u>	
5		4	5
	Dicarboxil celulosa Ejemplo 3	50	-
	Tripolifosfato sódico	-	50
	Silicato sódico	10	10
	Alquil benceno sulfonato sódico	18	18
10	Agua	a 100	a 100
	Media de Unidades Detergencia (UD)	28,6	30,2

Ejemplo 6

17,2 g. de celulosa pura (Celufi, H₂O = 5,7%) fue oxidada a celulosa dialdehído usando 17,1 g. de metaperyodato sódico en 300 ml de agua de acuerdo con el procedimiento descrito por Mehlretter para fabricar almidón dialdehído en Methods in Carbohydrate Chemistry, editado por R.L. Whistler, Vol. IV, pag. 316 (1964), Academic Press. La producción de celulosa dialdehído fue de 14,6 g. (H₂O = 7,2%). Contenia 80% de unidades dialdehído (base seca) según determina el método de Hofreiter et al en Anal. Chem. 27 1930 (1955) y 20% de unidades anhidroglucosa por diferencia.

13,30 g. de la anterior celulosa dialdehído fue oxidada a dicarboxil celulosa usando 170 ml de una solución que contenía 40 g. de clorito sódico, 12,6 ml de ácido acético glacial y agua de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 para preparar dicarboxil almidón. La producción de dicarboxil celulosa fue de 15,1 g. (H₂O = 0,63%). Contenia 53% de unidades dicarboxilo (base seca) determinadas por el método de trueque iónico, 27% de unidades dialdehído y 20% de unidades anhidroglucosa por diferencia.



OCT. 1970

382876

a partir de la composición de la celulosa dialdehído de partida.

Ejemplos 7 y 8

Se repitió el procedimiento de los Ejemplos 4 y 5 usando la dicarboxil celulosa del Ejemplo 6, mostrándose los resultados en la Tabla II a continuación.

Tabla II

<u>Componentes</u>	<u>Formulación Ejemplos (%)</u>	
	<u>7</u>	<u>8</u>
Dicarboxil celulosa Ejemplo 6	50	-
Tripolifosfato sódico	-	50
Silicato sódico	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico	18	18
Agua	a 100	a 100
Media de Unidades Detergencia (UD)	30,1	29,1

Ejemplo 9

30 g. de metaperyodato sódico fue suspendido en 750 ml de agua agregándose ácido clorhídrico concentrado hasta que el valor pH de la solución resultante fue de 3,5. Después de que se hubo disuelto todo el metaperyodato, se agregó 20 g. de almidón a la solución agitada. Se dejó proceder la reacción durante 18 horas en una vasija oscurecida, manteniéndose la temperatura por debajo de los 20°C. Tras este periodo, fue completo el consumo de metaperyodato y se filtró el almidón dialdehído. La extracción del ión yodato fue efectuada lavando con agua fría. El almidón dialdehído resultante fue suspendido en 875 ml de agua a la cual se agregó 25 ml de ácido acético glacial. Luego se añadió lentamente 75 g. de clorito sódico comercial (80%) durante un periodo de 5 minutos. Después de agitar a temperatura ambiente durante 4 horas, fue purgada la mezcla de reacción con nitrógeno gaseoso para eliminar el dióxido de cloro excedente. La mezcla de reacción fue



OCT. 1970

382876

neutralizada a un valor pH de 8,5 con sosa cáustica y dializada durante 8 horas contra agua destilada. Se precipitó 20 g. de dicarboxil almidón a partir de la solución usando acetona (1 lt) y se observó que contenía 65% de dicarboxilo.

5

Ejemplo 10

La detergencia del dicarboxil almidón del Ejemplo 9 fue determinada por el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto que se aumentó la concentración de dodecil benceno sulfonato sódico a 0,1%. Se comprobó que la detergencia era de 64% en tanto que la detergencia de la solución correspondiente usando tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia fue de 67%.

10

Se observó que la higroscopicidad del dicarboxil almidón del Ejemplo 9 era comparable a la del tripolifosfato sódico y mucho mejor que la del poliacrilato sódico al ser probada por el procedimiento descrito en el Ejemplo 2.

15

Ejemplo 11

17,1 g. de almidón de maiz ($H_2O = 12,4\%$) fue oxidado a almidón dialdehído con una solución de 11,88 g. de metaperyodato sódico disuelto en 792 ml de agua destilada a $0^{\circ}C$ durante 36 horas utilizando el procedimiento de Sloan, Hofreiter et al, Ind. Eng. Chem. 48 1165 (1956). La producción de almidón dialdehído fue de 16,34 g. ($H_2O = 6,95\%$). Contenía 64% de unidades dialdehído (base seca), determinado por el método de Hofreiter et al. Anal. Chem. 27 1930 (1955) y 36% de unidades anhidroglucosa por diferencia.

20

25

13,95 g. del anterior almidón dialdehído fue oxidado a dicarboxil almidón de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 excepto que las cantidades de solución oxidante fueron 65 ml con un contenido de 34,2 g. de clorito sódico, 11 ml de

30

382876



2 OCT. 1970

ácido acético glacial y agua. El tiempo de reacción fue de 5 1/2 horas. La producción de dicarboxil almidón fue de 17,5 g. (H₂O = 0,30%). Contenia 61% de unidades dicarboxilo (base seca), determinado por el método de trueque iónico, 3% de unidades dialdehido y 36% de unidades anhidroglucosa por diferencia a partir de la composición del almidón dialdehido de partida.

Ejemplos 12 y 13

Se prepararon dos composiciones detergentes usando en un caso el dicarboxil almidón del Ejemplo 11 y en el otro caso tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia. Las formulaciones y resultados de detergencia se muestran en la Tabla III a continuación.

Tabla III

<u>Componente</u>	<u>Formulación Ejemplos (%)</u>	
	<u>12</u>	<u>13</u>
Dicarboxil almidón Ejemplo 11	50	-
Tripolifosfato sódico	-	50
Silicato sódico	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico	18	18
Agua	a 100	a 100
Media de Unidades Detergencia (UD)	29,8	30,0

Ejemplo 14

A una mezcla de 30 g. de almidón dialdehido comercial (H₂O = 11,37%) que contenia 99,6% de unidades dialdehido (base seca), determinado por el método de Hofreiter et al, Anal.Chem. 27 1930 (1955), en 200 ml de agua a temperatura ambiente. fue agregada una solución de 120 g. de clorito sódico en una mezcla de 200 ml de agua y 40 ml de ácido acético glacial. Se agitó la mezcla de reacción durante tres horas después de lo cual se añadió nitrógeno gota a gota a través de la mezcla para extraer el dióxido

382876



OCT. 1970

de cloro. Tras ajustar el valor pH a 8,3 con una solución de hidróxido sódico, se agregó 600 ml de etanol para precipitar el almidón oxidado que salió como un material gomoso. El producto fue dispersado de nuevo en 100 ml de agua y nuevamente precipitado con 300 ml de etanol. Este procedimiento de purificación fue repetido tres veces más a fin de eliminar por completo las sales inorgánicas. Tras secar el producto en un horno de vacío, la producción de dicarboxil almidón fue de 32,4 g. ($H_2O = 4,44\%$). Contenia 77% de unidades dicarboxilo en forma de sal sódica, base seca, según determina el método de trueque iónico descrito por Hofreiter et al (JACS 79 6457 (1957) y 23% de unidades dialdehído (base seca) por diferencia a partir de la composición del almidón dialdehído de partida.

Ejemplos 15 a 24

Fueron preparadas una serie de composiciones detergentes mezclando entre sí los componentes citados incluido el dicarboxil almidón del Ejemplo 14. Para fines comparativos se prepararon también composiciones detergentes con tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia. A continuación se probaron las composiciones en cuanto a detergencia utilizando el procedimiento de los Ejemplos 4 y 5. Las formulaciones de las composiciones y los resultados de la prueba de detergencia se facilitan en la Tabla IV a continuación.

25

30



382876

382876

Tabla IV

Formulación de Ejemplos (%)

Componente	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Dicarbóxil almidón del Ejemplo 14	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-
Tripolifosfato sódico	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50
Silicato sódico (SiO ₂ /Na ₂ O = 2,4:1) ¹	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico 2	18	18	-	-	-	-	-	-	-	-
Neodol 45-11 ³	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-
N-(2-hidroxi C ₁₄ -16, alquil)-N-metil sulfobetaina DCH ⁴	-	-	-	-	18	18	-	-	-	-
Sulfato de olefina-C ₁₅ -18 sódico	-	-	-	-	-	-	18	18	-	-
Agua	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18
	a 100%									
Media de Unidades Detergencia (UD)	28.2	28.2	28.4	26.9	27.3	27.7	28.4	27.9	28.4	28.4

¹Excepto si se indica en otro sentido este tipo de silicato sódico fue usado en todos los Ejemplos.

²Alquil (C₁₀-C₁₅) benceno sulfonato secundario lineal sódico. Excepto si se indica en otro sentido este tipo de alquil benceno sulfonato fue usado en todos los Ejemplos.

³Compuesto activo detergente noniónico fabricado haciendo reaccionar un alcohol modificado tipo Oxo C₁₄-C₁₅ con un término medio de 11 moles de óxido de etileno.

⁴Coco-dimetilsulfopropilbetaina.

2 OCT. 1970
382876

Tabla IV

1
5
10
15
20
25
30

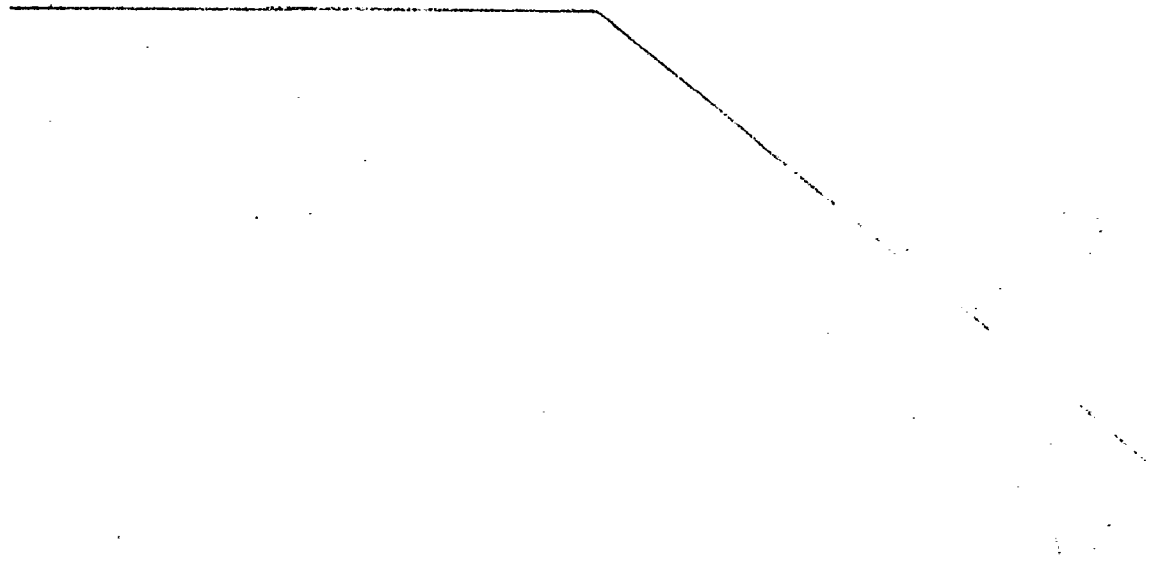
Componente	Formulación de Eje				
	15	16	17	18	19
Dicarboxil almidón del Ejemplo 14	50	-	50	-	50
Tripolifosfato sódico	-	50	-	50	-
Silicato sódico (SiO ₂ /Na ₂ O = 2,4:1) ¹	10	10	10	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico ²	18	18	-	-	-
Neodol 45-11 ³	-	-	10	10	-
N-(2-hidroxi C ₁₄₋₁₆ alquil)-N- metil taureato sódico	-	-	-	-	18
Sulfobetaina DCH ⁴	-	-	-	-	-
Sulfato de olefina-C ₁₅₋₁₈ sódico	-	-	-	-	-
Agua					a 100
Media de Unidades Detergencia (UD)	28.2	28.2	28.4	26.9	27

¹Excepto si se indica en otro sentido este tipo de silicato sódico fue usado e

²Alquil (C₁₀-C₁₅) benceno sulfonato secundario lineal sódico. Excepto si se in sulfonato fue usado en todos los Ejemplos.

³Compuesto activo detergente noniónico fabricado haciendo reaccionar un alcohol medio de 11 moles de óxido de etileno.

⁴Coco-dimetilsulfopropilbetaina.



382876

Tabla IV

Formulación de Ejemplos (%)

<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>
50	-	50	-	50	-	50	-
-	50	-	50	-	50	-	50
10	10	10	10	10	10	10	10
-	-	-	-	-	-	-	-
10	10	-	-	-	-	-	-
-	-	18	18	-	-	-	-
-	-	-	-	18	18	-	-
-	-	-	-	-	-	18	18
a 100%							
28.4	26.9	27.3	27.7	28.4	27.9	28.4	28.4

silicato sódico fue usado en todos los Ejemplos.

al sódico. Excepto si se indica en otro sentido este tipo de alquil benceno

siendo reaccionar un alcohol modificado tipo Oxo C₁₄-C₁₅ con un término



382876

Ejemplo 25

30 g. de almidón dialdehído comercial ($H_2O = 11,4\%$)
conteniendo 91% de unidades dialdehído (base seca) determinado
por el método de Hofreiter et al - Anal. Chem. 27 1930 (1955) y
5 9,0% de unidades anhidroglucosa por diferencia fue mezclado en
200 ml de agua a temperatura ambiente. Después, en el curso de
una agitación vigorosa, fue agregada una solución de 52 g. de
clorito sódico en 83 ml de agua seguido por la adición lenta (pa-
ra evitar formación de espuma) de 17 ml de ácido acético glacial.
10 La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante
otras 3 horas. Tras verter gota a gota nitrógeno a través de la
mezcla para eliminar el dióxido de cloro, se agregó 600 ml de
etanol para precipitar el dicarboxil almidón. La pasta blanca
obtenida fue de nuevo dispersada en 30 ml de agua y precipitada
15 con etanol. Se repitió este procedimiento de purificación tres
veces más para eliminar las sales inorgánicas. El producto fue
secado en un horno de vacío para proporcionar 24,5 g. de dicar-
boxil almidón oxidado ($H_2O = 12,13\%$). Contenía 56% de unidades
dicarboxilo (base seca) determinado por el método de trueque de
20 iones y 35% de unidades dialdehído y 9% de unidades anhidrogluco-
sa por diferencia a partir de la composición del almidón dialde-
hído original.

Ejemplo 26

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo
25 25 excepto que se usó una solución de 86 g. de clorito sódico en
140 ml de agua y 29g. de ácido acético glacial en lugar de las
cantidades mencionadas anteriormente. La producción de dicarboxil
almidón fue de 32,0 g. ($H_2O = 10,24\%$). Contenía 87% de unidades
dicarboxilo (base seca), determinadas por el método de trueque
30 iónico, 4% de unidades dialdehído y 9% de unidades anhidroglucosa

382876



1970

(base seca) por diferencia a partir de la composición del almidón dialdehído original.

Ejemplo 27

5 Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 25 excepto que se usó una solución de 17,1 g. de clorito sódico en 46 ml de agua y 5,7 ml de ácido acético glacial en lugar de las cantidades previamente citadas en el Ejemplo 25. La producción de dicarboxil almidón fue de 27,1 g. ($H_2O = 7,07\%$). Contenia 19% de unidades dicarboxilo (base seca), determinadas por el método de trueque iónico, 72% de unidades dialdehído y 9% de unidades anhidroglucosa por diferencia a partir de la composición del almidón dialdehído original.

10

Ejemplos 28 a 31

15 Se fabricaron composiciones detergentes usando los dicarboxil almidones de los Ejemplos 25, 26 y 27 y para fines comparativos tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia. La detergencia de las composiciones fue determinada por los procedimientos descritos en los Ejemplos 4 y 5 y los resultados se representan en la Tabla V a continuación.

20

Tabla V

Componente	Formulación Ejemplos (%)			
	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>
Dicarboxil almidón Ejemplo 25	50	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 26	-	50	-	-
25 Dicarboxil almidón Ejemplo 27	-	-	50	-
Tripolifosfato sódico	-	-	-	50
Silicato sódico	10	10	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico	18	18	18	18
Agua	← a 100% →			
30 Media de Unidades Detergencia (UD)	27,2	29,2	22,5	29,4

382876

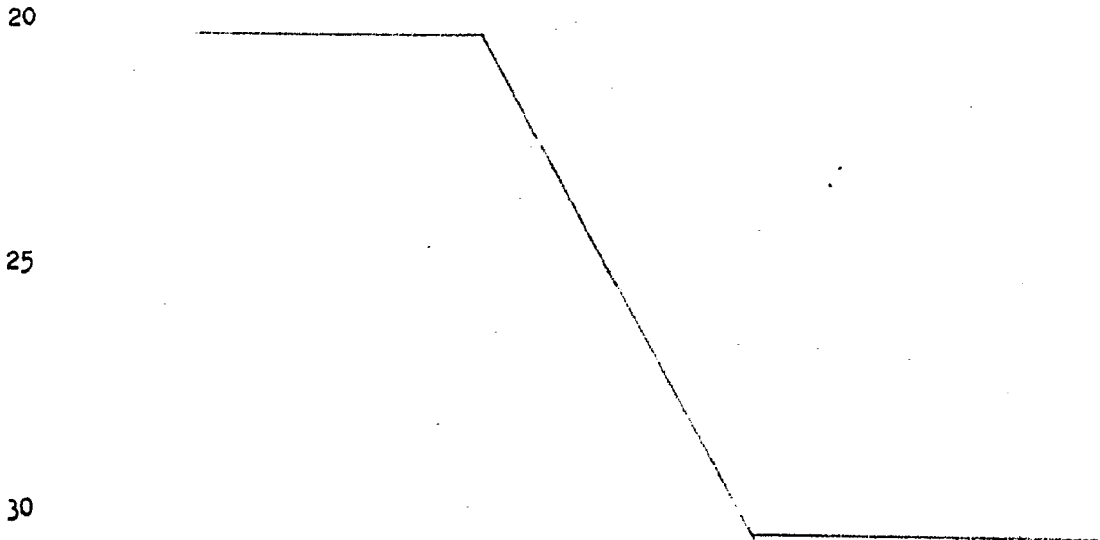


Ejemplo 32

19,75 g. de almidón dialdehído comercial ($H_2O = 11,37\%$) con un contenido de 99,6% de unidades dialdehído (base seca) determinado por el método Hofreiter et al - Anal. Chem. 27 1930 (1955), fue oxidado a dicarboxil almidón por el método descrito en el Ejemplo 3, usando 150 ml de una solución recién formada con un contenido de 88,8 g. de clorito sódico, 28 ml de ácido acético glacial y agua. La producción fue de 21,1 g. de dicarboxil almidón ($H_2O = 1,01\%$) con un contenido de 92% de unidades dicarboxilo (base seca) determinado por el método de trueque iónico y 8% de unidades dialdehído por diferencia a partir de la composición del almidón dialdehído original.

Ejemplos 33 a 40

Fueron preparadas una serie de composiciones detergentes usando el dicarboxil almidón del Ejemplo 32, o para fines comparativos, tripolifosfato sódico, como estructurador de detergencia a diferentes concentraciones en las composiciones. Las formulaciones de las composiciones y sus detergentencias se muestran en la Tabla VI a continuación.



382876



382876

Tabla VI

Formulación de Ejemplos (%)

Componente	33	34	35	36	37	38	39	40
Dicarbexil almidón del Ejemplo 32	70	-	50	-	30	-	10	-
Tripolifosfato sódico	-	70	-	50	-	30	-	10
Silicato sódico	10	10	10	10	10	10	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico	18	18	18	18	18	18	18	18
Agua	a 100%							
Media de Unidades Detergenois (UD)	31.1	30.0	29.6	29.5	29.3	28.7	18.5	19.8

10

15

20

25

30

382876

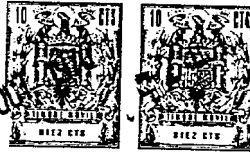


Tabla VI

Componente	Formulación de Ejemplos (%)				
	33	34	35	36	37
Dicarboxil almidón del Ejemplo 32	70	-	50	-	30
Tripolifosfato sódico	-	70	-	50	-
Silicato sódico	10	10	10	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico	18	18	18	18	18
Agua	a 100%				
Medis de Unidades Detergencia (UD)	31.1	30.0	29.6	29.5	29.3

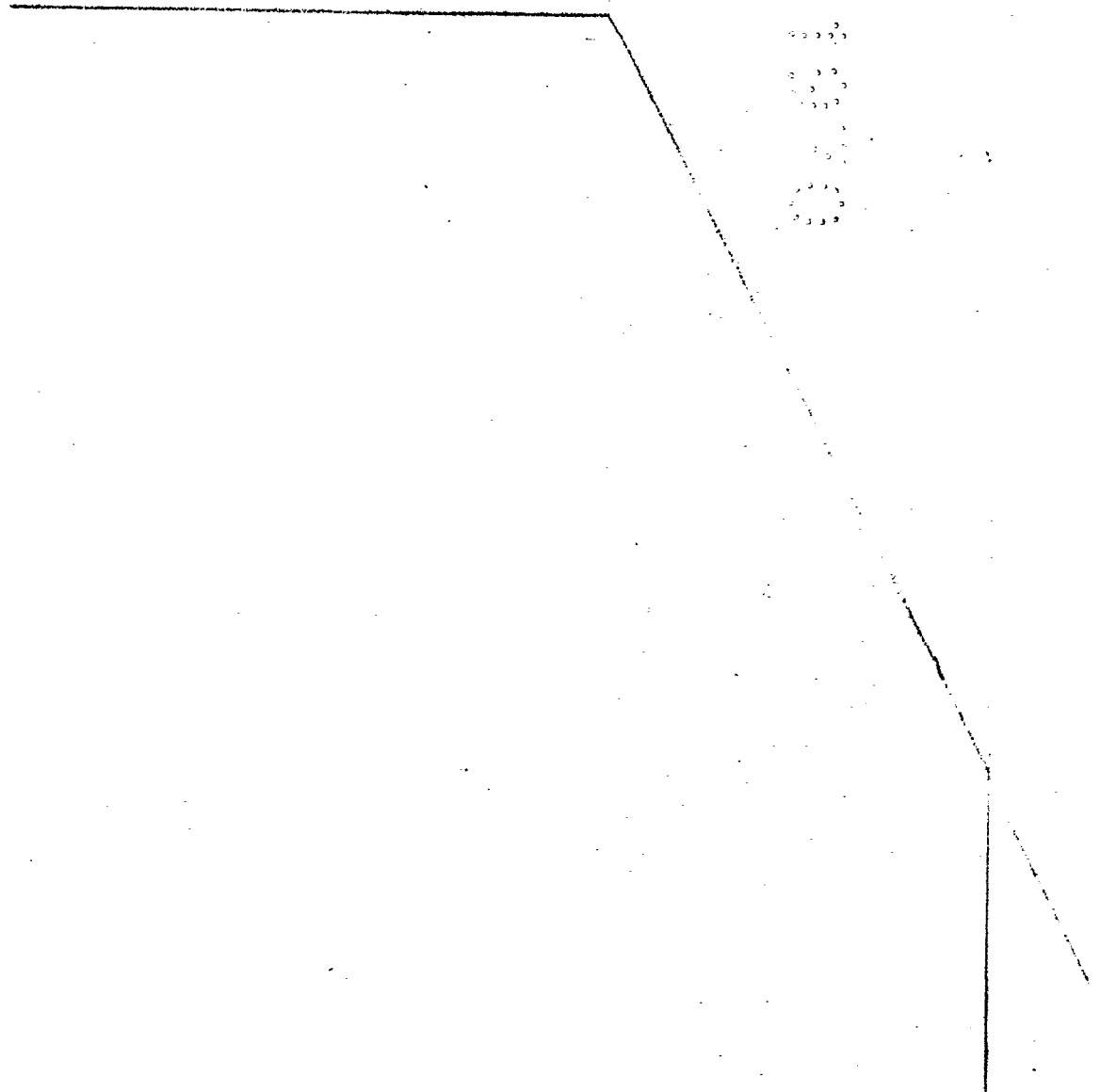
10

15

20

25

30



382876

Tabla VI

Formulación de Ejemplos (%)

<u>35</u>	<u>36</u>	<u>37</u>	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40</u>
50	-	30	-	10	-
10	50	-	30	-	10
10	10	10	10	10	10
18	18	18	18	18	18
a 100%					
29.6	29.5	29.3	28.7	18.5	19.8

382876



OCT. 1970

Ejemplos 41 y 42

Se formaron dos composiciones detergentes usando en un caso el dicarboxil almidón del Ejemplo 32 y en el otro caso tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia. A continuación fueron determinadas las unidades de detergencia de las composiciones utilizando agua de diferentes grados de dureza, y los resultados se muestran en la Tabla VII a continuación.

Tabla VII

Componente	Formulación Ejemplos (%)	
	41	42
Dicarboxil almidón Ejemplo 32	50	-
Tripolifosfato sódico	-	50
Silicato sódico	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico	18	18
Agua	a 100	a 100
<u>Dureza del agua PPM</u>	<u>Media de Unidades Detergencia</u>	
90	31,8	31,1 (UD)
180	29,6	29,5
270	29,6	28,9
360	27,2	26,3

Ejemplo 43

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 14 excepto que las cantidades fueron 10 g. de almidón dialdehído comercial, 40 g. de clorito sódico en 70 ml de agua y 12,6 ml de ácido acético glacial. No se efectuó ningún ajuste del valor pH tras la reacción. La producción de dicarboxil almidón fue de 10,5 g. (H₂O = 12,85%). Contenia 52% de unidades dicarboxilo (base seca) determinadas por el método de trueque iónico y por diferencia 48% de unidades dialdehído.

382876



Ejemplos 44 y 45

5 Se hicieron dos composiciones detergentes usando en un caso el dicarboxil almidón del Ejemplo 43 y en el otro tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia. Las detergencias de las composiciones fueron medidas a diferentes concentraciones del producto en el licor de lavado y los resultados se muestran en la Tabla VIII a continuación.

Tabla VIII

<u>Componente</u>	<u>Formulación Ejemplos (%)</u>	
10	<u>44</u>	<u>45</u>
Dicarboxil almidón Ejemplo 43	50	-
Tripolifosfato sódico	-	50
Silicato sódico	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico	18	18
15 Agua	a 100	a 100
<u>Concentración formulación uso (%)</u>	<u>Media unidades detergencia</u>	
0,20	24,0	23,8
0,15	22,7	22,1
0,10	17,0	16,0
20 0,05	6,1	6,3

Ejemplos 46 a 49

25 Se prepararon composiciones detergentes usando el dicarboxil almidón del Ejemplo 43 en combinación con nitrilotriacetato sódico (NTA) como estructuradores de detergencia mezclados, y para fines comparativos se formó una composición con nitrilotriacetato sódico como único estructurador. Las formulaciones de los Ejemplos y sus detergencias se muestran en la Tabla IX que sigue.

30

382876



CT. 1970

Tabla IX

Componente	Formulación Ejemplos (%)			
	46	47	48	49
Dicarboxil almidón Ejemplo 43	37,5	25	12,5	-
NTA	12,5	25	37,5	50
Silicato sódico	10	10	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico	18	18	18	18
Agua	← a 100% →			
Media de Unidades Detergencia (UD)	26,0	25,0	26,3	22,9

Ejemplo 50

30 g. de almidón dialdehído comercial ($H_2O = 11,37\%$) con un contenido de 99,6% de unidades dialdehído (base seca), determinado por el método de Hofreiter et al - Anal. Chem. 27 1930 (1955) fue oxidado de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 25 excepto que se usó 120 g. de clorito sódico disuelto en 200 ml de agua y 3,78 ml de ácido acético en vez de las cantidades previamente citadas. La producción de dicarboxil almidón fue de 32,6 g. ($H_2O = 7,3\%$). Contenía 70% de unidades dicarboxilo determinadas por el método de trueque de iones y 30% de unidades dialdehído por diferencia a partir de la composición del almidón dialdehído de partida.

Ejemplos 51 a 54

Fueron preparadas composiciones detergentes usando mezclas del dicarboxil almidón del Ejemplo 50 y tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia, y en otro ejemplo comparativo tripolifosfato sódico como único estructurador de detergencia. Las formulaciones de los Ejemplos y las propiedades detergentes se muestran en la Tabla X que sigue:

382876



Tabla X

Componente	Formulación Ejemplos (%)			
	51	52	53	54
Dicarboxil almidón Ejemplo 50	37,5	25,0	12,5	-
5 Tripolifosfato sódico	12,5	25,0	37,5	50
Silicato sódico	10	10	10	10
Alquil benceno sulfonato sodico	18	18	18	18
Agua	← a 100% →			
Media de Unidades Detergencia (UD)	23,7	24,9	24,3	24,4

10

Ejemplo 55

15

Se repitieron el procedimiento y cantidades del Ejemplo 32 excepto que la mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante solo 3 horas en lugar de 24 horas. La producción de dicarboxil almidón fue de 26,9 g. (H₂O = 0,31%). El producto contenía 91% de unidades dicarboxilo (base seca) determinadas por el método de trueque iónico y 9% de unidades dialdehído por diferencia a partir de la composición del almidón dialdehído de partida.

20

Ejemplos 56 y 57

25

Fue preparada una composición detergente usando el dicarboxil almidón del Ejemplo 55 y para fines comparativos se formó otra composición con tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia. Las propiedades detergentes fueron determinadas en las condiciones descritas en los Ejemplos 4 y 5 excepto que se usó una solución de un valor pH 7 (ajustándose el valor pH con ácido sulfúrico). Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla XI a continuación.

30

382876



1970

Tabla XI

<u>Componente</u>	<u>Formulación Ejemplos (%)</u>	
	<u>56</u>	<u>57</u>
Dicarboxil almidón Ejemplo 55	50	-
5 Tripolifosfato sódico	-	50
Alquil benceno sulfonato sódico	18	18
Agua	a 100	a 100
Media de Unidades Detergencia (UD)	29,4	29,2

Ejemplos 58 a 63

10 642 g. de metaperyodato sódico fue suspendido en 12 l. de agua y se agregó ácido clorhídrico concentrado hasta que el valor pH de la solución resultante fue de 3,5. Después de que se hubo disuelto todo el metaperyodato, se agregó 486 g. de almidón a la solución agitada. Se dejó proceder la reacción durante 72 horas

15 en una vasija oscurecida bajo nitrógeno gaseoso, manteniéndose la temperatura a 20°C. Después de este periodo se completó el consumo del metaperyodato y se filtró el almidón dialdehído. La extracción del ión yodato se efectuó lavando con agua fría y se secó el producto al vacío. El análisis del contenido en dialdehído por el método de Hofreiter et al. Anal. Chem. 27, 1930 (1955) indicó la

20 presencia de 94,4% de unidades dialdehído. Se mezcló 50 g. de almidón dialdehído en 1 litro de agua junto con 0,1 g. de carbonato sódico durante un periodo de 30 minutos. Se agregó 310 g. de clorito sódico comercial (80%) seguido de 80 ml de ácido acético gla-

25 cial añadido lentamente por un periodo de 10 minutos. Después de 24 horas, fue purgada la solución con nitrógeno gaseoso para expulsar el dióxido de cloro y se ajustó el valor pH de la solución a 8,3, siendo precipitado el producto a partir de 2,5 l. de solución alcohólica industrial. El dicarboxil almidón fue disuelto de

30 nuevo en la mínima concentración de agua (aproximadamente 100 ml.)

382876



1970

5 y nuevamente precipitado con 300 ml de solución alcohólica industrial. Se repitió este procedimiento dos veces tras de lo cual el producto quedó exento de iones cloruro. Rendimiento 47,6 g. El producto contenía 86,3% de unidades dicarboxilo y por diferencia 8,1% de unidades dialdehído y 5,6% de unidades anhidroglucosa.

10 Se repitió la oxidación del almidón dialdehído bajo diferentes condiciones para producir dicarboxil almidones de diferentes contenidos en dicarboxilo según se muestra en la Tabla XII a continuación, que incluye las cifras facilitadas anteriormente:

Tabla XII

Ejemplo	NaClO ₂ (g)	CH ₃ COOH (ml)	Produc. (g)	<u>Análisis</u>		
				Unidades dicarbox.	Unidades dialdeh.	Unidades anhidro glucosa
58	310	80,0	47,6	86,3	8,1	5,6
59	164	42,8	47,6	75,1	19,3	5,6
60	115	30,6	48,9	73,0	21,4	5,6
61	110	28,5	47,5	65,3	29,1	5,6
62	62	16,4	48,5	60,7	34,4	5,6
63	40	10,6	49,1	54,0	40,4	5,6

20 Ejemplos 64 y 65

25 Se repitió el procedimiento descrito para fabricar almidón dialdehído en los Ejemplos 58 a 63 para preparar un almidón dialdehído de menor contenido en unidades dialdehído, utilizando 321 g. de metaperyodato sódico y un tiempo de reacción de 24 horas. El producto contenía 64,5% de unidades dialdehído y 35,5% de unidades anhidroglucosa.

30 Este almidón dialdehído fue oxidado utilizando el procedimiento que se describe con relación a los Ejemplos 58 a 63, siendo las cantidades de los reactivos y el análisis de los productos según se muestra en la Tabla XIII a continuación.



OCT. 1970

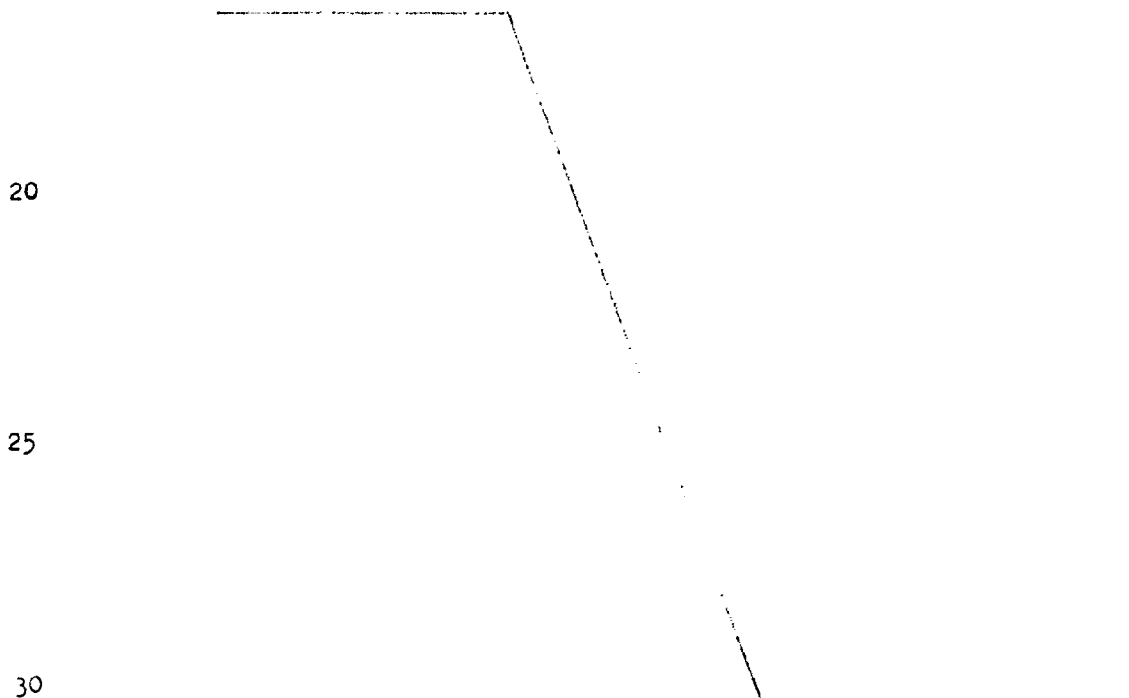
382876

Tabla XIII

Ejemplo	NaClO ₂ (g)	CH ₃ COOH (ml)	Produc.(g)	Análisis		
				Unidades dicarbox.	Unidades dialdeh.	Unidades anhidro glucosa
64	52	39,3	47,2	64,5	0	35,5
5 65	52	25	48,0	47,0	17,5	35,5

Ejemplos 66 a 75

Fueron determinadas las capacidades estructurales de detergencia de los dicarboxil almidones fabricados en los Ejemplos 58 a 65 por el procedimiento descrito en el Ejemplo 2. Las composiciones de productos simulados utilizadas a una concentración de 0,2% y sus detergencias determinadas por el método de radio-detector descrito en el Ejemplo 2 se muestran en la Tabla XIV a continuación, que incluye resultados similares para una composición estructurada con tripolifosfato sódico y una composición no estructurada.



382876

382876

35

Table XIV

Formulación de Ejemplos (%)

Componente	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Dicarboxil almidón Ejemplo 58	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 59	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 60	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 61	-	-	50	50	-	-	-	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 62	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 63	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 64	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 65	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-
Tripolifosfato sódico	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
Dodecil benceno sulfonato sódico	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Silicato sódico (SiO ₂ /Na ₂ O = 2/1)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
Agua	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100
% Detergencia	70.1	74.4	73.0	70.9	45.2	36.5	29.9	40.2	71.7	5.0

1

5

10

15

20

25

30

382876

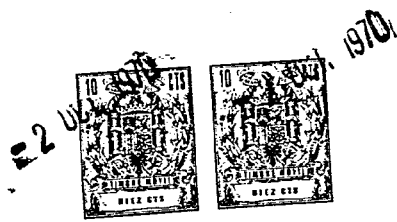


Tabla XIV

1
5
10
15
20
25
30

Componente	Formulación de Ejempl				
	66	67	68	69	70
Dicarboxil almidón Ejemplo 58	50	-	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 59	-	50	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 60	-	-	50	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 61	-	-	-	50	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 62	-	-	-	-	50
Dicarboxil almidón Ejemplo 63	-	-	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 64	-	-	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 65	-	-	-	-	-
Tripolifosfato sódico	-	-	-	-	-
Dodecil benceno sulfonato sódico	25	25	25	25	25
Silicato sódico (SiO ₂ /Na ₂ O = 2/1)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
Agua	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100
% Detergencia	70.1	74.4	73.0	70.9	45.2

382876

Tabla XIV

Formulación de Ejemplos (%)

68	69	70	71	72	73	74	75
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
50	-	-	-	-	-	-	-
-	50	-	-	-	-	-	-
-	-	50	-	-	-	-	-
-	-	-	50	-	-	-	-
-	-	-	-	50	-	-	-
-	-	-	-	-	50	-	-
-	-	-	-	-	-	50	-
25	25	25	25	25	25	25	25
12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100
73.0	70.9	45.2	36.5	29.9	40.2	71.7	5.0

382876



1970

Ejemplo 76

5 A una solución de 60 g. de metaperyodato sódico en
1,250 ml de agua que había sido ajustada a un valor pH de 3,5
mediante adición de 1 ml de ácido clorhídrico concentrado, se
agregó 40 g. de ácido alginico. La solución fue agitada en una
vasija oscurecida a temperatura ambiente durante 7 días. Tras
este periodo se había consumido 75% del metaperyodato sódico.
El derivado dialdehído fue filtrado y lavado con agua fría para
eliminar el yodato sódico y el metaperyodato sódico no reaccio-
10 nado.

Se efectuó la oxidación del derivado dicarboxilo de
ácido alginico usando 72 g. de clorito sódico comercial (80%)
en 650 ml de agua que contenía 22,4 ml de ácido acético glacial.
Después de agitar durante un periodo de 2 horas, fue precipitado
15 el ácido dicarboxil alginico usando 5 l. de acetona tras haber
expulsado el dióxido de cloro excedente usando nitrógeno gaseoso.
El producto fue disuelto en agua y el valor pH de la solución
ajustado a 8,5, y a continuación dializado contra agua destilada
durante 8 horas después de lo cual se precipitó 38 g. del deriva-
do dicarboxilo usando 2 l. de acetona.
20

Ejemplo 77

La detergencia del dicarboxil alginato preparado en
el Ejemplo 76 fue determinada por el procedimiento descrito en el
Ejemplo 2 y se comprobó que era de 67,4%, cifra que se encuentra
25 bien por encima de la correspondiente de 61,7% para una composi-
ción detergente en la cual se reemplazó el dicarboxil alginado
por un peso igual de tripolifosfato sódico. A título de compara-
ción, la detergencia de otra solución en la cual fue reemplazado
el dicarboxil alginato por alginato sódico no oxidado fue sola-
mente de 34,6%.
30

382876



1970

La higroscopicidad del dicarboxil alginato del Ejemplo 76 se encontró comparable con el tripolifosfato sódico y mucho mejor que con el poliacrilato sódico cuando fue probada por el procedimiento descrito en el Ejemplo 2.

5

Ejemplo 78

Monocarboxil almidón de maíz, 19,4 g. (9,4% agua; 75% unidades monocarboxilo-base seca), preparado según el Ejemplo 1 de la patente U.S.A. No. 2,472.590 fue convertido en almidón de maíz monocarboxil dialdehído utilizando el método descrito por Mehlretter ("Methods in Carbohydrate Chemistry" IV, p. 316, Academic Press, 1964) para la conversión de almidón de maíz en almidón dialdehído. Producción de almidón de maíz monocarboxil dialdehído: 14,0 g. (0,8% agua).

10

15

20

25

30

12,0 g. (0,8% H₂O; 0,074 mol) del almidón de maíz monocarboxil dialdehído citado anteriormente fue disuelto en 340 ml de agua que contenía 0,0342 g. de Na₂CO₃ a 88°C con agitación. Después de enfriarlo a temperatura ambiente, se agregó 90 ml de una solución acuosa que contenía 48,4 g. (0,59 mol) de clorito sódico y 15,3 ml de ácido acético glacial y se agitó la mezcla de reacción durante 5 1/2 horas. A continuación se vertió nitrógeno gota a gota a través de la solución para eliminar el dióxido de cloro. La mezcla de reacción fue luego vertida en 2 volúmenes de alcohol industrial para precipitar el tricarboxil almidón. El producto blanco gomoso fue de nuevo disuelto en una mínima cantidad de agua y precipitado con alcohol industrial. A continuación se efectuó una prueba en cuanto a Cl⁻ en el producto que resultó negativa. El producto fue secado en un horno de vacío con P₂O₅ proporcionando 13,3 g. de tricarboxil almidón (% agua = 1,2). El análisis mediante trueque iónico y titración con álcali común indicaron un contenido aparente en unidades tricarboxilo de aproximada-

382876



mente 77% (no corregido para especies monocarboxilo y dicarboxilo que pueden hallarse presentes en grado reducido) y el resto, 22% de unidades anhidroglucosa por diferencia.

Ejemplo 79

5 30,1 g. (11,6% H₂O) de alginato sódico comercial (Kalginate) fue agregado lentamente a 1400 ml de agua a 88°C. Cuando la mezcla se hizo espesa se añadió cloruro sódico en polvo para aclararla. Así se agregó 20 g. de NaCl. La mezcla homogénea resultante fue enfriada a 55°C y luego se añadió gradualmente una solución
10 de 42 g. de peryodato sódico en 300 ml de agua durante un periodo de 45 minutos con agitación. Después de agitar la mezcla durante otras 24 horas, se agregaron 2 litros de alcohol industrial para precipitar el producto. El producto fue filtrado y purificado disolviéndolo en una mínima cantidad de agua y precipitándolo de nuevo
15 mediante adición de dos volúmenes de alcohol industrial. Tras repetir el procedimiento de purificación cinco veces, el producto fue secado en vacío con P₂O₅ para proporcionar 34 g. de alginato sódico dialdehído (7,3% H₂O).

20 30 g. del alginato sódico dialdehído preparado según se indica anteriormente fue dispersado en 850 ml de agua caliente (88°C) que contenía 0,085 g. de carbonato sódico mientras se agitaba vigorosamente. Tras enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se agregó lentamente 180 ml de una solución acuosa que contenía
25 99,05 g. de NaClO₂ y 32 ml de ácido acético. Después se agitó la mezcla de reacción durante 5 1/2 horas. A continuación se vertió gota a gota nitrógeno a través de la solución para eliminar el dióxido de cloro. La mezcla de reacción fue luego vertida en dos volúmenes de alcohol industrial, mientras se agitaba vigorosamente, para precipitar el producto. Después de decantar el producto
30 sobrenadante, fue tratado el producto con agua hasta formar una



382876

5 pasta y después precipitado de nuevo con alcohol industrial. El producto, que mostró una prueba negativa de Cl^- , fue secado en un horno de vacío sobre P_2O_5 para proporcionar 30,6 g. de dicarboxil alginato (2,9% H_2O). El análisis de una muestra por trueque iónico y titración con álcali común indicaron un contenido en unidades tricarboxilo de 69% (base seca) y el resto, 33% de grupos anhidro-D-manuronato por diferencia.

Ejemplo 80

10 40 g. (< 10% H_2O) de alginato sódico dialdehído fue preparado según el procedimiento descrito en el Ejemplo 79.

15 El alginato sódico dialdehído (8,5 g.) fue disuelto en 125 ml de agua y filtrado a presión a través de una membrana de ultrafiltración (osmosis inversa) para separar elementos inorgánicos. El producto concentrado fue repetidamente diluido con agua y sometido a osmosis inversa hasta que el filtrado hubo dado solamente una ligera prueba de ión yodato. A continuación se secó el producto purificado en un horno de vacío con P_2O_5 para proporcionar 7,1 g. de alginato sódico dialdehído purificado.

20 El alginato sódico dialdehído (15 g.) preparado según se describe anteriormente fue oxidado con clorito sódico de acuerdo con el procedimiento que se describe en el Ejemplo 79 hasta producir 10,0 g. (0,6% H_2O) de dicarboxil alginato. El análisis de una muestra por trueque iónico y titración con álcali común indicaron un contenido en unidades tricarboxilo de 85% y el resto, 15% de grupos anhidro-D-manuronato por diferencia.

Ejemplos 81 a 84

30 Se prepararon cuatro composiciones detergentes usando el tricarboxil almidón del Ejemplo 78, los dicarboxil alginatos del Ejemplo 79 y 80 y tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia. A continuación fueron determinadas las detergencias

382876



OCT. 1970

de las composiciones y los resultados se muestran en la Tabla XV a continuación.

Tabla XV

	<u>Componente</u>	<u>Formulación Ejemplos (%)</u>			
		<u>81</u>	<u>82</u>	<u>83</u>	<u>84</u>
5	Tricarboxil almidón Ejemplo 78	50	-	-	-
	Dicarboxil alginato Ejemplo 79	-	50	-	-
	Dicarboxil alginato Ejemplo 80	-	-	50	-
	Tripolifosfato sódico	-	-	-	50
10	Silicato sódico	10	10	10	10
	Alquil benceno sulfonato sódico	18	18	18	18
	Agua	← a 100 →			
	Media de Unidades Detergencia (UD)	29,3	26,6	27,5	27,6

Ejemplo 85

15 Almidón de maíz, 18,5 g. (12,4% H₂O), fue suspendido en 200 ml de agua. A continuación se agregó 1135 g. de solución de hipoclorito sódico al 5,25% mientras se agitaba. El valor pH fue ajustado a 9 y mantenido a 9 con la adición de solución de hidróxido sódico al 50% según se precise. Se obtuvo una solución

20 clara en aproximadamente 2 horas. La mezcla de reacción fue agitada por un total de 70 horas y luego concentrada en vacío a 300 c.c. A continuación se agregó el filtrado a 1500 ml de etanol y se filtró el precipitado resultante. El producto fue purificado disolviéndolo en aproximadamente 100 ml de agua y precipitándolo de nuevo

25 con aproximadamente 1 litro de alcohol hasta obtener una prueba negativa de Cl⁻. (Se necesitaron un total de cuatro nuevas precipitaciones). La producción de dicarboxil almidón fue de 18,5 g. (2,4% H₂O). Contenía 78% de unidades dicarboxilo (base seca), determinadas por el trueque iónico y titración de una muestra con hidróxido sódico común, y 32% de unidades anhidroglucosa por diferencia

30 a partir de la composición de partida.

382876



1970

Ejemplo 86

Almidón de maíz, 18,5 g. (11,9% H₂O) fue agregado a 895 g. de solución de hipoclorito sódico al 5,25% con agitación. Se mantuvo el valor pH a 9 mediante la adición de solución de hidróxido sódico al 50% según las necesidades. La temperatura se elevó a 41°C. Se obtuvo una solución clara tras aproximadamente una hora de reacción. Se dejó reposar la mezcla de reacción (con agitación) por un total de 24 1/2 horas. A continuación se agregó la mezcla de reacción a suficiente etanol para formar una solución etanólica al 80%.

El producto de dicarboxil almidón que precipitó fue aislado por decantación de la solución sobrenadante y purificado disolviendo en 200 ml de agua y precipitando de nuevo con 1400 ml de etanol. Se repitió la fase de purificación usando 100 ml de agua y 500 ml de etanol. La solución fue decantada dejando un material viscoso que fue secado en vacío. La producción de producto de dicarboxil almidón fue de 20,8 g. (2,5% H₂O) con un contenido de 69% de unidades dicarboxilo (base seca), determinado por trueque iónico y titración de una muestra con hidróxido sódico común, y 31% de unidades anhidroglucosa por diferencia a partir de la composición de partida.

Ejemplos 87 a 100

Se prepararon una serie de composiciones detergentes usando los dicarboxil almidones de los Ejemplos 85 u 86 o tripoli-fosfato sódico como estructurador de detergencia. La formulación de los Ejemplos y sus detergencias se muestran en la Tabla XVI a continuación.

382876



382876

Tabla XVI

Formulación de Ejemplos (%)

Componente	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Diosrboxil almidón Ejemplo 85	50	-	25	-	-	-	-	-	50	-	50	-	50	-
Diosrboxil almidón Ejemplo 86	-	-	-	-	50	-	50	-	-	-	-	-	-	-
Tripolifosfato sódico	-	50	-	25	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50
Sólidos de silicato sódico	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico	18	18	18	18	18	18	-	-	-	-	-	-	-	-
Neodol 45-11	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-
N-(2-hidroxi C ₁₄ -16 alquil)-N-metil taurato sódico	-	-	-	-	-	-	-	-	18	18	-	-	-	-
Sulfobetaina DCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	18	-	-
C ₁₅ -18 α -olefina sulfonato sódico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	18
Agua	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Media de Unidades Detergencia (UD)	27.5	28.5	26.6	27.1	29.0	30.3	24.8	28.2	23.8	27.1	25.4	27.7	26.7	28.9

a 100

1

5

10

15

20

25

30

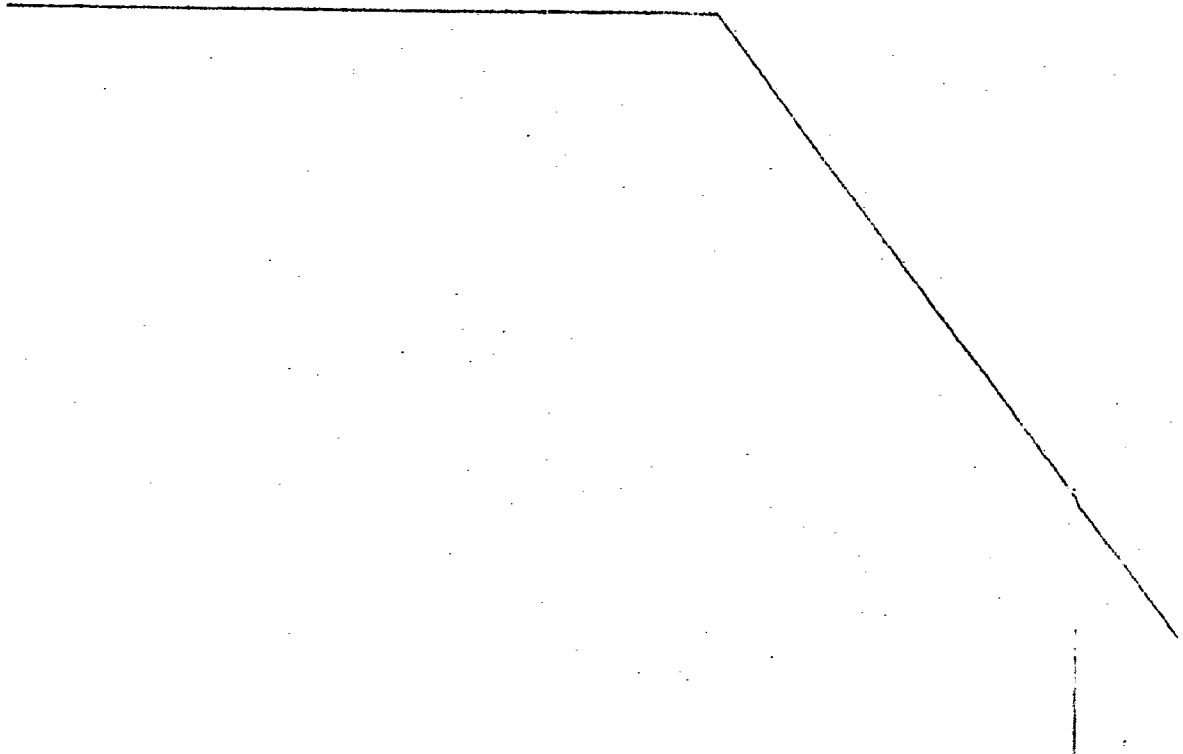


382876

Tabla XVI

1
5
10
15
20
25
30

Componente	Formulación de Ejemplo							
	87	88	89	90	91	92	93	94
Dicarboxil almidón Ejemplo 85	50	-	25	-	-	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 86	-	-	-	-	50	-	50	-
Tripolifosfato sódico	-	50	-	25	-	50	-	50
Sólidos de silicato sódico	10	10	10	10	10	10	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico 18	-	18	18	18	18	18	-	-
Neodol 45-11	-	-	-	-	-	-	10	10
N-(2-hidroxi C ₁₄₋₁₆ alquil)-N-metil taurato sódico	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfobetaina DCH	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₅₋₁₈ olefina sulfonato sódico	-	-	-	-	-	-	-	-
Agua	a 100							
Media de Unidades Detergencia (UD)	27.5	28.5	26.6	27.1	29.0	30.3	24.8	28.7



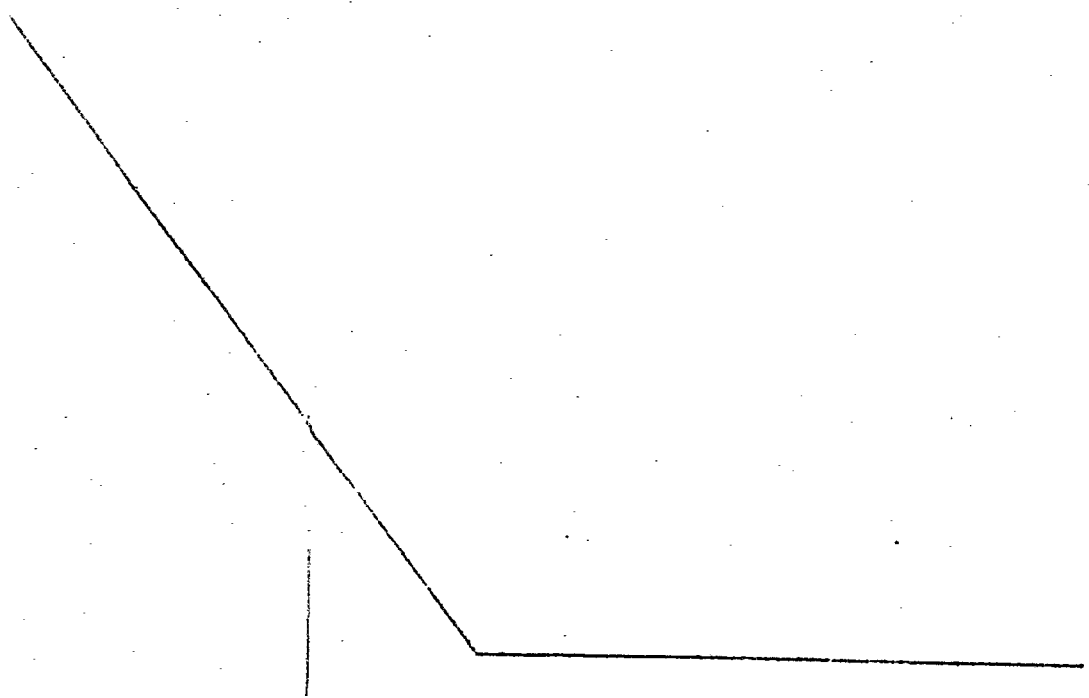
382876

Tabla XVI

Formulación de Ejemplos (%)

	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
	-	-	-	-	50	-	50	-	50	-
	50	-	50	-	-	-	-	-	-	-
	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50
	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	18	18	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	18	18	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	18	18	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	18	18
	a 100									

.1 29.0 30.3 24.8 28.2 23.8 27.1 25.4 27.7 26.7 28.9





OCT. 1970

382876

Ejemplos 101 a 106

5 Fueron preparadas una serie de composiciones con diferentes cantidades del dicarboxil almidón del Ejemplo 86 o tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia. Las formulaciones de los Ejemplos y sus propiedades detergentes se muestran en la Tabla XVII a continuación.

Tabla XVII

	<u>Componente</u>	<u>Formulación Ejemplos (%)</u>					
		<u>101</u>	<u>102</u>	<u>103</u>	<u>104</u>	<u>105</u>	<u>106</u>
10	Dicarboxil almidón Ejemplo 86	70	-	50	-	10	-
	Tripolifosfato sódico	-	70	-	50	-	10
	Silicato sódico	10	10	10	10	10	10
	Alquil benceno sulfonato sódico	18	18	18	18	18	18
	Agua	a 100%					
15	Media de Unidades Detergencia (UD)	29,8	30,4	29,5	30,5	26,9	28,1

Ejemplo 107

Almidón de maíz (0,1 mol; 18,1 g. o 88,9% sólidos) fue dispersado en una cantidad mínima de agua destilada (~ 30-40 ml) que contenía NaHCO₃ (0,01 mol) en un recipiente protegido de la luz. Se agregó 8,6% de solución NaOCl (0,3 mol) a la suspensión de almidón agitada en porciones. La mezcla de reacción fue agitada y mantenida a un valor pH entre 8-9 con 50% solución NaOH y la temperatura a 20-30° C. El periodo de adición y posterior tiempo de reacción totalizó 4,8 horas. Después se agregó NaHSO₃ a la solución clara hasta obtener una prueba negativa con papel de almidón-KI. Un volumen igual de etanol fue agregado con agitación vigorosa que se continuó por un corto tiempo. Después fue separada la capa inferior de la solución y el producto fue de nuevo precipitado a partir de 150 ml de agua destilada con un volumen igual de etanol hasta que resultó una prueba negativa de Cl⁻. El producto

20

25

30

382876



1970

fue secado al vacio. La producción fue de 95% de material con 38,4% de COONa, correspondiente a un contenido de 67% de dicarboxil almidón.

Ejemplos 108 a 123

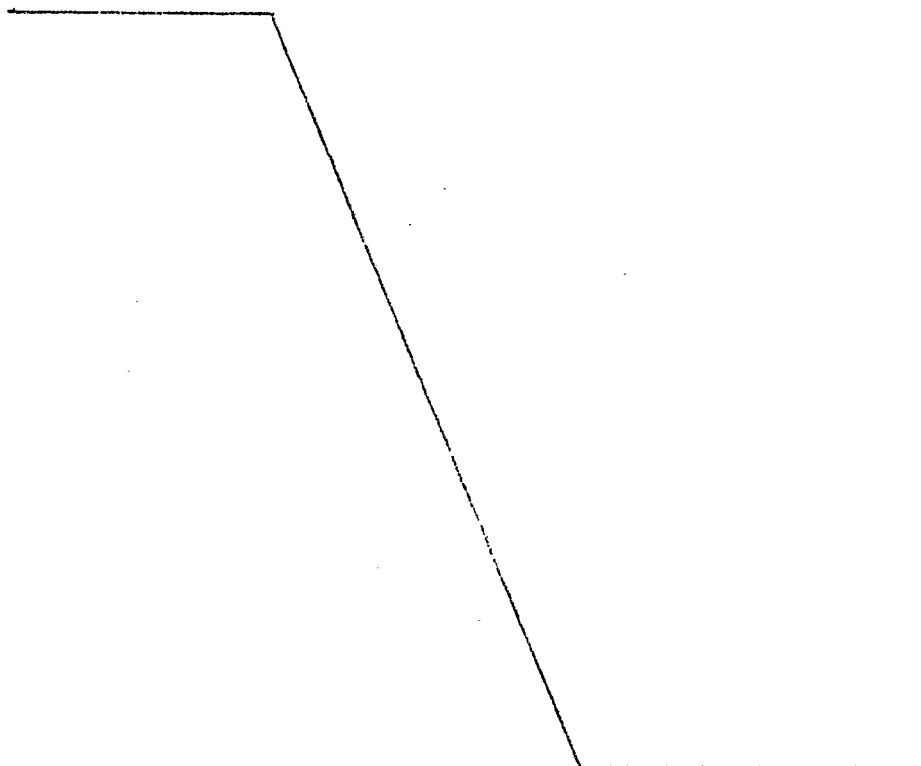
5 Se formaron una serie de composiciones detergentes incorporando el dicarboxil almidón del Ejemplo 107 con diversas cantidades de diferentes compuestos activos detergentes, y se prepararon composiciones comparativas con tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia. Las propiedades detergentes de los Ejemplos fueron determinadas por el procedimiento descrito para los Ejemplos 4 y 5 excepto que la concentración de producto en el liquido de lavado fue reducida a 0,1%. Las formulaciones de los Ejemplos y sus detergencias se muestran en la Tabla XVIII a continuación.

15

20

25

30



382876



382876

Tabla XVIII

Componente	Formulación Ejemplos (%)															
	108	102	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123
Dicarbóxil almidón Ejemplo 107	50	50	50	-	50	50	50	-	50	50	50	-	50	50	50	-
Tripolifosfato sódico	-	-	-	50	-	-	-	50	-	-	-	50	-	-	-	50
C ₁₅₋₁₈ -olefina sulfonato sódico	18	27	36	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N-(2-hidroxi C ₁₄ -C ₁₆ alquil)-N-metil taurato sódico	-	-	-	-	18	27	36	18	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfobetaina DCH	-	-	-	-	-	-	-	-	18	27	36	18	-	-	-	-
Alquil benceno sulfonato sódico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	27	36	18
Silicato sódico	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Agua	a 100															
Media de Detergenois (UD)	17.2	19.1	21.9	17.7	18.1	19.8	20.6	17.5	18.4	20.8	21.2	21.9	20.1	22.7	23.4	23.7

1

5

10

15

20

25

30

382876

E2

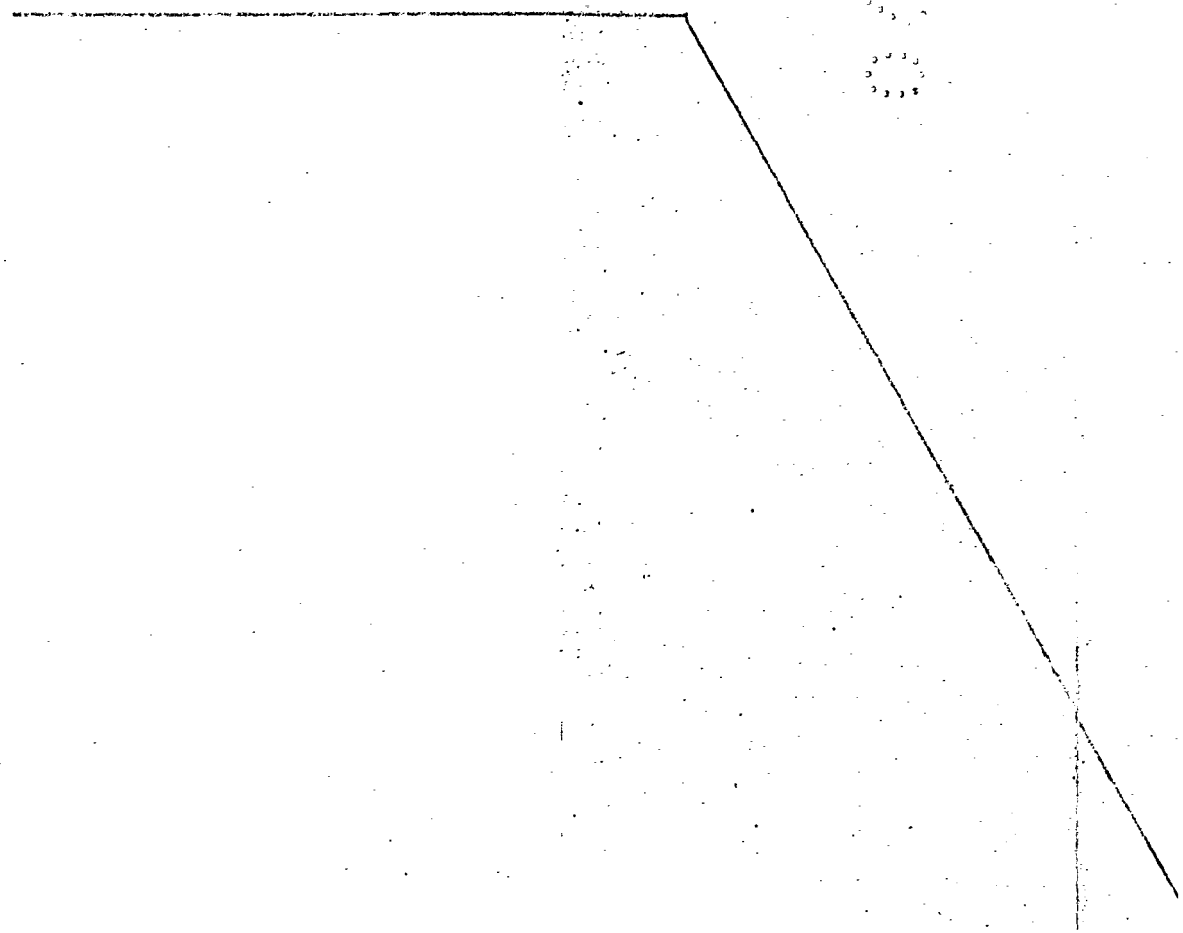


1970

Tabla XVIII

1
5
10
15
20
25
30

Componente	Formulación Ejemplos							
	108	109	110	111	112	113	114	115
Dicarboxil almidón Ejemplo 107	50	50	50	-	50	50	50	-
Tripolifosfato sódico	-	-	-	50	-	-	-	50
C ₁₅₋₁₈ α-olefina sulfonato sódico	18	27	36	18	-	-	-	-
N-(2-hidroxi C ₁₄ -C ₁₆ alquil)-N-metil taurato sódico	-	-	-	-	18	27	36	18
Sulfobetaina DCH	-	-	-	-	-	-	-	-
Alquil benceno sulfonato sódico	-	-	-	-	-	-	-	-
Silicato sódico	10	10	10	10	10	10	10	10
Agua	a 10							
Media de Detergencia (UD)	17.2	19.1	21.9	17.7	18.1	19.8	20.6	17.5

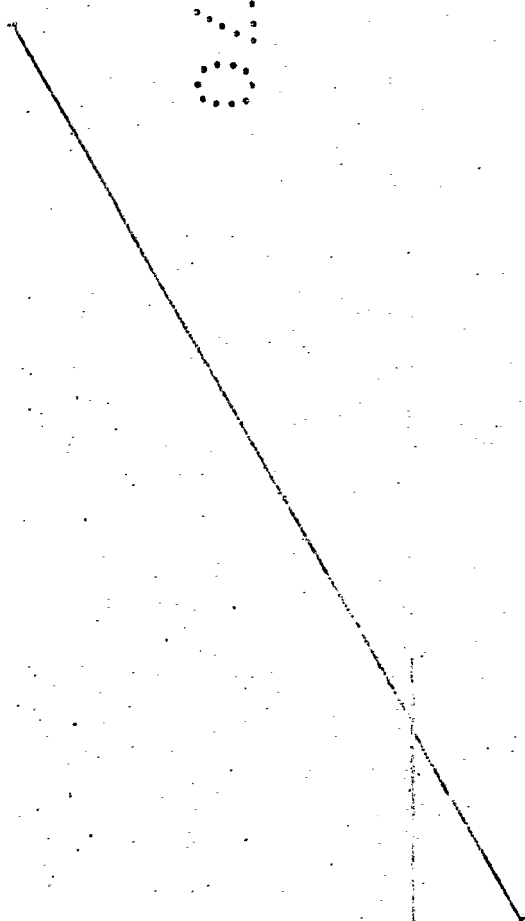


382876

Tabla XVIII

Formulación Ejemplos (%)

<u>110</u>	<u>111</u>	<u>112</u>	<u>113</u>	<u>114</u>	<u>115</u>	<u>116</u>	<u>117</u>	<u>118</u>	<u>119</u>	<u>120</u>	<u>121</u>	<u>122</u>	<u>123</u>
50	-	50	50	50	-	50	50	50	-	50	50	50	-
-	50	-	-	-	50	-	-	-	50	-	-	-	50
36	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	18	27	36	18	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	18	27	36	18	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	27	36	18
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
a 100													
21.9	17.7	18.1	19.8	20.6	17.5	18.4	20.8	21.2	21.9	20.1	22.7	23.4	23.7



382876



1970

Ejemplos 124 a 127

5 Se fabricaron una serie de dicarboxil almidones bajo diferentes condiciones de valor pH pero utilizando en todos los casos la misma cantidad de hipoclorito sódico (4 moles de NaOCl a 1 mol de unidades de anhidroglucosa), por el siguiente procedi-
10 miento: 18,0 g. de almidón de maiz (90% sólidos) fue agregado a una solución de hipoclorito sódico diluido con agua exenta de iones mantenida a un valor pH de 9,5. La vasija de reacción fue oscurecida para excluir la luz, manteniéndose la solución a 18°C. Al añadirsele el almidón comenzó a bajar el valor pH de la mezcla de reacción. Cuando el valor pH de la solución alcanzó el valor deseado fue mantenido por adición de sosa cáustica (50%). Inicial-
15 mente fue rápido el consumo de sosa cáustica (aproximadamente 10 ml) y se precisó un enfriamiento exterior para mantener la temperatura dentro de los límites de 22-25°C. Después de 24 horas, el hipoclorito sódico se había consumido por completo. El valor pH de la mezcla de reacción fue ajustado a 9,0 por adición de una solución de sosa cáustica. El producto fue precipitado por adición de 700 ml de alcohol absoluto y filtrado. Fue de nuevo disuelto en
20 100 ml de agua y precipitado con 250 ml de alcohol absoluto. Se repitió el procedimiento de lavado otras dos veces. El producto estuvo entonces exento de iones cloro. El contenido aparente en unidades dicarboxilo del producto fue determinado por trueque iónico y titración de una muestra con hidróxido sódico normal.

25 La detergencia de los dicarboxil almidones resultantes fue determinada usando el procedimiento del Ejemplo 2. Las condiciones variables de la reacción y las detergencias de los productos se muestran en la Tabla XIX a continuación.

30

382876



OCT. 1970

Tabla XIX

Ejemplo	pH	% conc.de NaOCl sol.	NaOCl sol.(g)	Agua (g)	Contenido unidades dicarboxilo	Detergencia %	
5	124	7,75	19,9	234	26	72,6	57,0
	125	8,0	14,4	206	54	84,0	62,9
	126	8,25	14,5	205	55	80,6	67,8
	127	8,5	13,1	228	32	75,0	54,2

Una prueba comparativa utilizando tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia proporcionó una detergencia de 71,5%.

Ejemplos 128 a 130

Para fines comparativos, los dicarboxil almidones de los Ejemplos 125 y 126 fueron también probados en cuanto a propiedades estructurales de detergencia usando el método de reflectancia luminosa descrito en los Ejemplos 4 y 5. Las formulaciones de los productos y los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla XX a continuación.

Tabla XX

Componente	Formulación Ejemplos (%)		
	128	129	130
Dicarboxil almidón Ejemplo 125	50	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 126	-	50	-
Tripolifosfato sódico	-	-	50
25 Silicato sódico	10	10	10
Alquil benceno sulfonato sódico	18	18	18
Agua	← a 100 →		
Media de Unidades Detergencia (UD)	26,0	26,9	26,7

Ejemplos 131 y 132

Se prepararon dos dicarboxil almidones por el procedi-



1970

382876

miento descrito en los Ejemplos 124 a 127, excepto que se aumentaron las proporciones de concentración y moles de la solución de hipoclorito sódico. Las condiciones variables de la reacción y las detergencias de los productos determinadas por el método del

5

Ejemplo 2 se muestran en la Tabla XXI a continuación.

Tabla XXI

Ejemplo	pH	% conc.de NaOCl	Solución NaOCl (g)	Contenido unidades dicarboxilo	Detergencia %
131	8,25	12,9	295	82,9	68
132	8,25	15,0	300	83,5	72

10

Para fines comparativos fue determinada la detergencia (%) de la composición usando tripolifosfato sódico y se comprobó que era de 70,1%.

Ejemplo 133

15

107 g. de metaperyodato sódico fue agregado a 2,500 ml de agua ajustándose el valor pH de la solución resultante a 3,5 mediante la adición de ácido clorhídrico concentrado. Se agregó 110 g. de carboximetilcelulosa sódica (grado de sustitución = 0,6) a la solución que fue agitada durante un periodo de 7 días en una vasija oscurecida bajo una atmósfera de nitrógeno, a 5-15°C. Tras este periodo se había consumido 70,3% del metaperyodato sódico y la dialdehído carboximetilcelulosa fue dializada contra agua exenta de iones para extraer el yodato sódico y el metaperyodato sódico. La solución fue vertida en 2,500 ml de acetona recogiendo por filtración la dialdehído carboximetilcelulosa precipitada.

20

25

Se oxidaron otros 12 gms. de dialdehído carboximetilcelulosa usando 31 g. de clorito sódico comercial (80%) y 10 ml. de ácido acético glacial en 35 ml. de agua. Tras un periodo de 4 horas fue purgada la mezcla de reacción con nitrógeno gaseoso para eliminar el dióxido de cloro excedente. El producto fue neutra-

30

382876



5 lizado a un valor pH de 8,5 usando 50% NaOH, y se extrajo el cloruro sódico mediante nueva precipitación sucesiva con 300 ml. de alcohol a partir de una solución en 50 ml. de agua. Se recuperó 11,2 g. de la dicarboxil carboximetilcelulosa sódica, y se comprobó contenía 67,5% de unidades dicarboxilo.

Ejemplo 134

10 Se agregaron 16,5 g. de metaperyodato a 475 ml. de agua y se ajustó el valor pH de la solución resultante a 3,5 con ácido clorhídrico concentrado. Se agregó 15 g. de etil celulosa (grado de sustitución = 0,5) a la solución que fue agitada durante un periodo de 7 días en una vasija oscurecida bajo una atmósfera de nitrógeno a 5-15°C. Después de este periodo se había consumido 83,5% del metaperyodato sódico y la dialdehído etilcelulosa fue dializada contra agua exenta de iones para extraer yodato sódico y metaperyodato sódico. La solución fue vertida en 500 ml. de acetona recogiendo por filtración la dialdehído etilcelulosa precipitada.

15 La dialdehído etilcelulosa fue de nuevo oxidada utilizando 19 g. de clorito sódico comercial (80%) y 6,3 ml. de ácido acético glacial en 80 ml. de agua. Tras un periodo de 4 horas fue purgada la mezcla de reacción con nitrógeno gaseoso para eliminar el dióxido de cloro. El producto fue neutralizado a un valor pH de 8,5 usando 50% NaOH y se extrajo el cloruro sódico mediante nuevas precipitaciones sucesivas con 250 ml. de alcohol a partir de una solución en 25 ml. de agua. Se recuperó 14,2 g. de dicarboxil etilcelulosa, y se comprobó que contenía 64,2% de unidades dicarboxilo.

20 La dialdehído etilcelulosa fue de nuevo oxidada utilizando 19 g. de clorito sódico comercial (80%) y 6,3 ml. de ácido acético glacial en 80 ml. de agua. Tras un periodo de 4 horas fue purgada la mezcla de reacción con nitrógeno gaseoso para eliminar el dióxido de cloro. El producto fue neutralizado a un valor pH de 8,5 usando 50% NaOH y se extrajo el cloruro sódico mediante nuevas precipitaciones sucesivas con 250 ml. de alcohol a partir de una solución en 25 ml. de agua. Se recuperó 14,2 g. de dicarboxil etilcelulosa, y se comprobó que contenía 64,2% de unidades dicarboxilo.

25 Las propiedades estructurales de detergencia de la dicarboxil carboximetilcelulosa sódica del Ejemplo 133 y de la dicarboxil etilcelulosa del Ejemplo 134 fueron determinadas por el procedimiento descrito en el Ejemplo 2. Las detergencias (%) de las

30

382876



1970

composiciones usando estos materiales fueron, respectivamente, 46% y 32%, en tanto que la detergencia (%) de una composición de control con tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia fue de 72%. Otra composición de control sin estructurador de detergencia tuvo una detergencia de solamente 5,2%.

Ejemplos 135 a 138

Para comparar las propiedades detergentes de los dicarboxil almidones fabricados de acuerdo con el invento con un monocarboxil almidón en el cual el grupo hidróxilo primario había sido oxidado a un grupo carboxilo, un almidón fue oxidado a monocarboxil almidón por el procedimiento del Ejemplo 1 de la patente U.S.A. No. 2,472.590. A continuación se preparó una composición detergente a partir de este monocarboxil almidón y fue probada en cuanto a detergencia con otras composiciones que incorporaban los dicarboxil almidones de los Ejemplos 32 y 86 y tripolifosfato sódico como estructurador de detergencia. Los resultados se muestran en la Tabla XXII a continuación.

Tabla XXII

Componente	Formulación Ejemplos (%)			
	<u>135</u>	<u>136</u>	<u>137</u>	<u>138</u>
Monocarboxil almidón (20,7% COOH)	50	-	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 32	-	50	-	-
Dicarboxil almidón Ejemplo 86	-	-	50	-
Tripolifosfato sódico	-	-	-	50
Silicato sódico	10	10	10	10
Alquil benceno sulfonato	18	18	18	18
Agua	← a 100 →			
Media de Unidades Detergencia (UD)	20,3	27,7	27,9	28,1

Estos resultados muestran que los dicarboxil almidones son muy superiores al monocarboxil almidón.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

29 MAY 1978



382876 No 382.876

REIVINDICACIONES

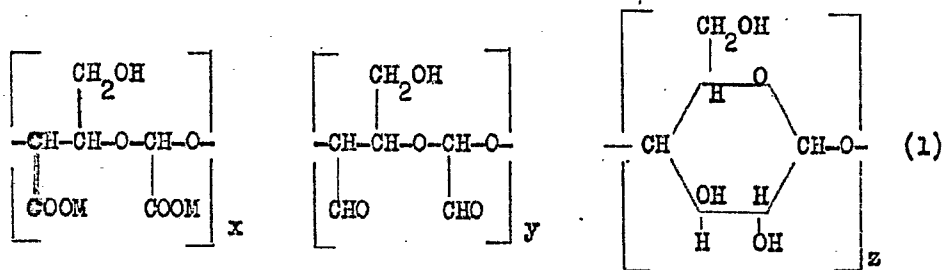
1. Un procedimiento para preparar una composición detergente que comprende un compuesto detergente activo, caracterizado por el hecho de que se incorpora en el mismo más del 5% en peso de un polisacárido oxidado soluble o dispersable en agua que contiene al menos aproximadamente 20% de unidades dicarboxilo.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el oxido polisacárido contiene al menos aproximadamente 50% de unidades de dicarboxilo.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por el hecho de que la relación en peso del compuesto detergente activo al polisacárido oxidado es de aproximadamente 3:1 a 1:10.

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el polisacárido oxidado se deriva de almidón o celulosa.

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se incorpora en la composición detergente de 5% a aproximadamente 90% en peso de un polisacárido oxidado que posee la fórmula general



en la cual M es un átomo de hidrógeno, un ión de metal alcalino, un grupo amonio, alcanolamónio, morfolinio o tetrametilamónio, x es de aproximadamente 20% a 100%, y es de 0 a aproximadamente 80%, y z es de 0 a aproximadamente 80% por 100 unidades de repetición de la molécula.

Mc



382876

5 6. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que en la fórmula general (1) para el polisacárido oxidado, x es de aproximadamente 20% a aproximadamente 94%, y es de aproximadamente 3% a aproximadamente 80%, y z es de 0 a aproximadamente 3% por 100 unidades de repetición de la molécula.

10 7. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que en la fórmula general (1), x es de aproximadamente 20% a aproximadamente 94%, $y + z$ es de aproximadamente 6% a aproximadamente 80% por 100 unidades de repetición de la molécula, y que el valor de z es superior al 3% e y es mayor que 0.

15 8. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que en la fórmula general (1), x es de aproximadamente 20% a 100%, y es 0 y z es de 0 a aproximadamente 80% por 100 unidades de repetición de la molécula.

20 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el polisacárido oxidado se halla presente en una cantidad de aproximadamente 10% a aproximadamente 40% en peso y en el cual una sal de nitrilotriacetato de metal alcalino se halla presente en una cantidad de aproximadamente 10% a aproximadamente 40% en peso de la composición detergente total.

25 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se usa un polisacárido oxidado por hipoclorito sódico a un valor pH de 7,5 a 9 aproximadamente.

30 11. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que el polisacárido es oxidado por hipoclorito sódico a un valor pH de 8 a 8,5 aproximadamente.

McE

382876 29



12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DETERGENTE.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de cincuenta y tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 19 de Agosto 1.970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30